

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL — FACULTÉ DES SCIENCES
Laboratoire de Chimie physique. — Prof. A. BERTHOUD

RECHERCHES SUR LA CINÉTIQUE DE QUELQUES RÉACTIONS DE L'IODE DANS L'OBSCURITÉ ET SOUS L'ACTION DE LA LUMIÈRE

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Walter E. BERGER

de Langnau (Berne)



PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE, PARIS

RECHERCHES SUR LA CINÉTIQUE DE QUELQUES RÉACTIONS DE L'IODE DANS L'OBSCURITÉ ET SOUS L'ACTION DE LA LUMIÈRE

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

pour obtenir le

GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Walter E. BERGER

de Langnau (Berne)



PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE, PARIS

—
1923

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

La Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel, sur le rapport de MM. les Professeurs A. Berthoud et A. Jaquerod, autorise l'impression de la présente thèse sans exprimer d'opinion sur les propositions qui y sont contenues.

NEUCHÂTEL, février 1928.



Le Doyen,
A. JAQUEROD

Le présent travail a été exécuté durant les années 1925 et 1926 dans le laboratoire de Chimie physique de l'Université de Neuchâtel.

Je suis heureux de pouvoir exprimer ici mes plus vifs remerciements et mes sentiments de profonde reconnaissance à M. le Professeur A. BERTHOUD qui m'a largement dispensé sa bienveillance et un intérêt constant durant le cours de mes recherches. Pour lui témoigner ma gratitude, je lui dédie cette thèse.

Avril 1928.

Walter E. BERGER.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555014_0031

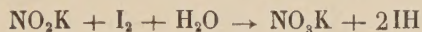
RECHERCHES SUR LA CINÉTIQUE DE QUELQUES RÉACTIONS DE L'IODE DANS L'OBSCURITÉ ET SOUS L'ACTION DE LA LUMIÈRE

PREMIÈRE PARTIE

CINÉTIQUE DE L'ACTION DE L'IODE SUR LE NITRITE DE POTASSIUM DANS L'OBSCURITÉ ET A LA LUMIÈRE

I. — INTRODUCTION

Cette réaction, représentée par l'équation :



a été déjà étudiée par Banerji et Dhar ⁽¹⁾. D'après les mesures de ces auteurs, sa vitesse, dans l'obscurité, serait proportionnelle à la concentration de l'iode et à celle du nitrite tandis que la vitesse de la réaction photochimique, en lumière blanche, serait proportionnelle à la racine carrée de la concentration de l'iode.

Les expériences de Banerji et Dhar ont porté sur des solutions d'iode, d'iodure de potassium et de nitrite de potassium additionnées d'acétate de sodium destiné à neutraliser l'acide iodhydrique qui prend naissance. La marche de la réaction était suivie par titrages de l'iode au moyen du thiosulfate.

Quelques essais, effectués dans les mêmes conditions, nous ont montré que l'iode ne peut être titré par le thiosulfate en présence du nitrite. Il en résulte que toutes les mesures de Banerji et Dhar, se trouvent faussées et qu'il est, par conséquent, impossible d'en tirer aucune conclusion certaine. Nous reviendrons à cette question dans la seconde partie.

Si l'iode en présence du nitrite ne peut être titré par le thiosulfate, il peut

⁽¹⁾ BANERJI et DHAR, *Zeit. anorg. Chem.*, **134**, 172 (1924); DHAR et MUKERJI, *Zeit. Elekt.*, **31**, 622 (1925).

l'être par l'acide arsénieux, ainsi que le montrent les résultats donnés dans le tableau I, obtenus dans le titrage de 10 cm³ d'une solution d'iode 0,02-*n*, contenant des quantités variables de nitrite.

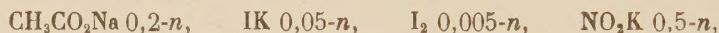
TABLEAU I

[NO ₂ K]	cm ³ de As ₂ O ₃ 0,01- <i>n</i>	[NO ₂ K]	cm ³ de As ₂ O ₃ 0,01- <i>n</i>
0	19,98	1- <i>n</i>	20,04
0,25- <i>n</i>	19,98	2- <i>n</i>	20,01
0,5- <i>n</i>	20,05	4- <i>n</i>	20,02

Dans toutes nos expériences les titrages ont été faits par une solution d'acide arsénieux 0,005-*n*, additionnée de bicarbonate de sodium. Ils ont porté toujours sur 10 cm³ de la solution.

Les solutions étudiées contenaient toujours un grand excès de nitrite et d'iodure de potassium, dont les concentrations restaient ainsi à peu près constantes pendant le cours de la réaction.

L'acide azoteux réagissant avec l'iodure, il est nécessaire que la solution reste neutre, malgré la formation de l'acide iodhydrique. Dans nos premiers essais, nous avons cherché, comme Banerji et Dhar, à maintenir la neutralité en ajoutant à la solution de l'acétate de sodium. Des expériences faites avec des solutions contenant un fort excès d'acétate :



ont montré que l'acide qui prend naissance dans ces conditions a une action retardatrice très marquée. Le coefficient de vitesse calculé en appliquant la formule des réactions monomoléculaires, décroît pendant le cours de la transformation à peu près dans le rapport de 4 à 1. Des essais effectués avec des solutions contenant un mélange d'acide acétique et d'acétate de sodium, n'ont pas donné non plus des résultats satisfaisants. Le bicarbonate de sodium s'est également révélé inutilisable, en raison de l'hydrolyse qu'il subit à 60°, température à laquelle la réaction thermique a été étudiée. Un mélange de phosphates mono et disodique nous a donné, au contraire, de bons résultats et la plupart de nos mesures ont été faites avec des solutions contenant, par litre, 1/15 de molécule-gramme de chacun des deux phosphates. Dans ces conditions, l'acide iodhydrique qui prend naissance n'a pas d'influence sensible sur la marche de la réaction. La réaction est complète et ne s'arrête que lorsque la totalité de l'iode a disparu (¹).

(¹) Dans le tableau suivant, emprunté à Sørensen (voir von L. M. KOHLTHOFF, *Gebrauch der Farbenindikatoren*, p. 119, année 1921), on voit que la solution qui contient des quantités équimoléculaires des deux phosphates, est sensiblement neutre et que la concentration des ions H⁺ ne varie que lentement avec la proportion des deux sels.

PO ₄ H ₂ Na 1/15 mol.	PO ₄ Na ₂ H 1/15 mol.	P _H à 18°
6 cm ³	4 cm ³	6,64
5 »	5 »	6,81
4 »	6 »	6,98

Le phosphate disodique employé dans nos expériences a été purifié par cristallisations répétées. Le phosphate monosodique a été obtenu par neutralisation de l'acide phosphorique, par l'hydrate de sodium, avec le méthylorange comme indicateur. Enfin, nous avons utilisé du nitrite « Kahlbaum ». Dans nos premiers essais effectués avec du nitrite d'une autre provenance, il a été constaté que, sous l'action de la lumière, la disparition de l'iode a, au début, une vitesse anormale qui diminue rapidement et devient régulière après quelques minutes. Cette anomalie est due à la présence dans le nitrite, employé toujours en grand excès, d'une minime quantité d'une impureté qui réagit rapidement avec l'iode. L'anomalie devient à peu près insensible avec le nitrite « Kahlbaum ». Pour plus de sûreté, nous avons toujours, dans nos mesures photochimiques, exposé les solutions d'iode et de nitrite pendant quelques minutes à l'action de la lumière blanche, avant le premier titrage.

II. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

1. RÉACTION THERMIQUE. — Les solutions étudiées étaient contenues dans des flacons avec bouchons de verre rodés. Ces récipients, enveloppés de toile noire, étaient plongés dans un thermostat muni d'un thermorégulateur. La plupart des mesures ont été effectuées à 60° et les variations de température n'ont jamais dépassé 0°,2.

Chaque série d'expérience a été faite deux fois et les résultats ont toujours été concordants. Nous donnons dans le tableau II et II *bis* les résultats détaillés de quelques-unes de nos séries de mesures. Dans le tableau III, nous avons consigné seulement les résultats relatifs au début de la réaction.

TABLEAU II

$\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$ 0,066-n; PO_4NaH_2 0,066-n; IK 0,05-n; Température : 60°

Série 1 NO_2K 0,25-n			Série 2 NO_2K 0,5-n			Série 3 NO_2K 0,5-n		
Temps (minutes)	Acide arsénieux 0,005-n	$k \cdot 10^3$	Temps (minutes)	Acide arsénieux 0,005-n	$k \cdot 10^3$	Temps (minutes)	Acide arsénieux 0,005-n	$k \cdot 10^3$
0	9,50		0	19,04		0	9,54	
40	8,46	1,26	20	16,60	2,97	20	8,32	2,97
100	7,14	1,23	50	13,70	2,77	50	6,83	2,85
190	5,53	1,24	95	10,50	2,57	95	5,20	2,63
310	4,05	1,12	155	7,57	2,38	160	3,60	2,45
490	2,59	1,08	230	5,12	2,26	240	2,36	2,30
			320	3,40	1,98			
Série 1 <i>bis</i>		1,27	Série 2 <i>bis</i>		3,01	Série 3 <i>bis</i>		2,81
Moyenne		1,265	Moyenne		2,99	Moyenne		2,94

l'être par l'acide arsénieux, ainsi que le montrent les résultats donnés dans le tableau I, obtenus dans le titrage de 10 cm³ d'une solution d'iode 0,02-n, contenant des quantités variables de nitrite.

TABLEAU I

[NO ₂ K]	cm ³ de As ₂ O ₃ 0,01-n	[NO ₂ K]	cm ³ de As ₂ O ₃ 0,01-n
0	19,98	1-n	20,04
0,25-n	19,98	2-n	20,01
0,5-n	20,05	4-n	20,02

Dans toutes nos expériences les titrages ont été faits par une solution d'acide arsénieux 0,005-n, additionnée de bicarbonate de sodium. Ils ont porté toujours sur 10 cm³ de la solution.

Les solutions étudiées contenaient toujours un grand excès de nitrite et d'iodure de potassium, dont les concentrations restaient ainsi à peu près constantes pendant le cours de la réaction.

L'acide azoteux réagissant avec l'iodure, il est nécessaire que la solution reste neutre, malgré la formation de l'acide iodhydrique. Dans nos premiers essais, nous avons cherché, comme Banerji et Dhar, à maintenir la neutralité en ajoutant à la solution de l'acétate de sodium. Des expériences faites avec des solutions contenant un fort excès d'acétate :



ont montré que l'acide qui prend naissance dans ces conditions a une action retardatrice très marquée. Le coefficient de vitesse calculé en appliquant la formule des réactions monomoléculaires, décroît pendant le cours de la transformation à peu près dans le rapport de 4 à 1. Des essais effectués avec des solutions contenant un mélange d'acide acétique et d'acétate de sodium, n'ont pas donné non plus des résultats satisfaisants. Le bicarbonate de sodium s'est également révélé inutilisable, en raison de l'hydrolyse qu'il subit à 60°, température à laquelle la réaction thermique a été étudiée. Un mélange de phosphates mono et disodique nous a donné, au contraire, de bons résultats et la plupart de nos mesures ont été faites avec des solutions contenant, par litre, 1/15 de molécule-gramme de chacun des deux phosphates. Dans ces conditions, l'acide iodhydrique qui prend naissance n'a pas d'influence sensible sur la marche de la réaction. La réaction est complète et ne s'arrête que lorsque la totalité de l'iode a disparu (1).

(1) Dans le tableau suivant, emprunté à Sørensen (voir von L. M. KOHLTHOFF, *Gebrauch der Farbenindikatoren*, p. 119, année 1921), on voit que la solution qui contient des quantités équimoléculaires des deux phosphates, est sensiblement neutre et que la concentration des ions H⁺ ne varie que lentement avec la proportion des deux sels.

PO ₄ H ₂ Na 1/15 mol.	PO ₄ Na ₂ H 1/15 mol.	P _H à 18°
6 cm ³	4 cm ³	6,64
5 »	5 »	6,81
4 »	6 »	6,98

Le phosphate disodique employé dans nos expériences a été purifié par cristallisations répétées. Le phosphate monosodique a été obtenu par neutralisation de l'acide phosphorique, par l'hydrate de sodium, avec le méthylorange comme indicateur. Enfin, nous avons utilisé du nitrite « Kahlbaum ». Dans nos premiers essais effectués avec du nitrite d'une autre provenance, il a été constaté que, sous l'action de la lumière, la disparition de l'iodé a, au début, une vitesse anormale qui diminue rapidement et devient régulière après quelques minutes. Cette anomalie est due à la présence dans le nitrite, employé toujours en grand excès, d'une minime quantité d'une impureté qui réagit rapidement avec l'iodé. L'anomalie devient à peu près insensible avec le nitrite « Kahlbaum ». Pour plus de sûreté, nous avons toujours, dans nos mesures photochimiques, exposé les solutions d'iodé et de nitrite pendant quelques minutes à l'action de la lumière blanche, avant le premier titrage.

II. — RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

1. RÉACTION THERMIQUE. — Les solutions étudiées étaient contenues dans des flacons avec bouchons de verre rodés. Ces récipients, enveloppés de toile noire, étaient plongés dans un thermostat muni d'un thermorégulateur. La plupart des mesures ont été effectuées à 60° et les variations de température n'ont jamais dépassé 0°,2.

Chaque série d'expérience a été faite deux fois et les résultats ont toujours été concordants. Nous donnons dans le tableau II et II bis les résultats détaillés de quelques-unes de nos séries de mesures. Dans le tableau III, nous avons consigné seulement les résultats relatifs au début de la réaction.

TABLEAU II

$\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$ 0,066-n; PO_4NaH_2 0,066-n; IK 0,05-n; Température : 60°

Série 1 NO_2K 0,25-n			Série 2 NO_2K 0,5-n			Série 3 NO_2K 0,5-n		
Temps (minutes)	Acide arsénieux 0,005-n	$k \cdot 10^3$	Temps (minutes)	Acide arsénieux 0,005-n	$k \cdot 10^3$	Temps (minutes)	Acide arsénieux 0,005-n	$k \cdot 10^3$
0	9,50	1,26	0	19,04	2,97	0	9,54	2,97
40	8,46	1,23	20	16,60	2,77	20	8,32	2,85
100	7,14	1,24	50	13,70	2,57	50	6,83	2,63
190	5,53	1,12	95	10,50	2,38	95	5,20	2,45
310	4,05	1,08	155	7,57	2,26	160	3,60	2,30
490	2,59		230	5,12	1,98	240	2,36	
			320	3,40				
Série 1 bis	1,27		Série 2 bis	3,01		Série 3 bis	2,81	
Moyenne	1,265		Moyenne	2,99		Moyenne	2,94	

TABLEAU II bis

 $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H } 0,066-n$; $\text{PO}_4\text{NaH}_2 \text{ } 0,066-n$; $\text{NO}_2\text{K}-n$; Température : 60°

Série 4 IK 0,05-n			Série 5 IK 0,075-n			Série 6 IK 0,1125-n		
Temps (minutes)	Acide arsénieux 0,005-n	$k \cdot 10^3$	Temps (minutes)	Acide arsénieux 0,005-n	$k \cdot 10^3$	Temps (minutes)	Acide arsénieux 0,005-n	$k \cdot 10^3$
0	9,60		0	9,50		0	9,76	
15	7,85	5,83	20	8,27	3,01	40	8,64	1,32
35	6,09	5,51	50	6,70	3,04	100	7,32	1,22
60	4,50	5,26	95	4,92	2,98	175	5,93	1,20
90	3,15	5,17	155	3,25	3,00	265	4,65	1,18
130	1,97	5,07	235	2,06	2,52	365	3,56	1,16
Série 4 bis		5,76	Série 5 bis		2,99	Série 6 bis		1,29
Moyenne		5,79	Moyenne		3,00	Moyenne		1,31

TABLEAU III

 $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H } 0,066-n$; $\text{PO}_4\text{NaH}_2 \text{ } 0,066-n$; Température : 45°

IK 0,1-n			IK 0,05-n								
Série 7 NO ₂ K 0,5-n			Série 8 NO ₂ K 0,5 n			Série 9 NO ₂ K-n			Série 10 NO ₂ K 2-n		
Temps (minutes)	Acide arsénieux 0,005-n	$k \cdot 10^3$	Temps (minutes)	Acide arsénieux 0,005-n	$k \cdot 10^3$	Temps (minutes)	Acide arsénieux 0,005-n	$k \cdot 10^3$	Temps (minutes)	Acide arsénieux 0,005-n	$k \cdot 10^3$
0	9,35		0	9,45		0	9,65		0	10,39	
520	8,45	0,084	170	8,22	0,34	60	8,69	0,76	80	8,32	1,20
Série 7 bis..		0,086				Série 9 bis..		0,77			
Moyenne ...		0,085				Moyenne ...		0,765			

TABLEAU III bis

IK 0,05-n, NO₂K-n

Série 11 Température 50° $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H } 0,066-n$, $\text{PO}_4\text{NaH}_2 \text{ } 0,066-n$			Série 12 Température 60° $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H } 0,1-n$, $\text{PO}_4\text{NaH}_2 \text{ } 0,033-n$			Série 13 Température 60° $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H } 0,033-n$, $\text{PO}_4\text{NaH}_2 \text{ } 0,1-n$		
Temps (minutes)	Acide arsénieux 0,005-n	$k \cdot 10^3$	Temps (minutes)	Acide arsénieux 0,005-n	$k \cdot 10^3$	Temps (minutes)	Acide arsénieux 0,005-n	$k \cdot 10^3$
0	9,62		0	8,25		0	7,70	
40	8,32	1,57	20	6,30	5,85	20	5,85	5,91
100	6,77	1,50	50	4,30	5,54	50	4,11	5,10
180	5,20	1,44	96	2,52	5,15	95	2,60	4,41
270	3,85	1,44						
390	2,60	1,42						
Série 11 bis		1,59	Série 12 bis		5,70	Série 13 bis		5,85
Moyenne		1,58	Moyenne		5,78	Moyenne		5,88

Influence de l'iode. — On voit dans les tableaux II et II *bis* que les coefficients k donnés par la formule des réactions monomoléculaires décroissent très sensiblement pendant le cours de la réaction. Cette décroissance doit être attribuée à l'accroissement de la concentration des ions I' qui ont, comme nous allons le voir, une influence retardatrice très marquée. Dans les deux séries de mesures faites avec des concentrations initiales d'iode différentes (séries 2 et 3), le coefficient k a, au début de la réaction, la même valeur. La vitesse est donc proportionnelle à la concentration de l'iode.

En raison de la décroissance de k , la moyenne des « constantes » obtenues dans une série de mesures ne présente aucun intérêt et pour déterminer l'influence des facteurs tels que la température ou les concentrations de l'iodure et du nitrite sur la vitesse, nous n'avons utilisé que les valeurs obtenues dans le début de la réaction.

Influence de la concentration de l'iodure de potassium. — Les résultats qui mettent cette influence en évidence sont résumés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

I_2 0,005- n , PO_4Na_2H 0,066- n , PO_4NaH_2 0,066- n ,

NO ₃ K- n 60°				NO ₃ K 0,5- n 45°			
Séries	[IK]	$k \cdot 10^3$	n	Séries	[IK]	$k \cdot 10^3$	n
4	0,05- n	5,79	— 1,62 — 2,04	8	0,05- n	0,34	— 2
5	0,075- n	3,00		7	0,1- n	0,085	
6	0,1125- n	1,31					

Le nombre n qui représente l'ordre par rapport à l'iodure a été calculé au moyen de la formule :

$$n = \log \left(\frac{k_1}{k_2} \right) : \log \left(\frac{c_1}{c_2} \right).$$

On voit que cet ordre n n'est pas constant. Il peut atteindre — 2, mais sa valeur absolue décroît en même temps que la concentration de l'iodure. Ce sel ayant une forte action retardatrice, nous ne l'avons employé qu'en solution relativement diluée (ordinairement 0,05- n). Dans ces conditions, l'accroissement de la concentration des ions I' pendant la réaction n'est pas négligeable. Ainsi que la remarque en a été faite déjà, le ralentissement de la vitesse qui en est la conséquence correspond sensiblement à la décroissance de k observée dans le cours de la réaction.

Influence de la concentration du nitrite de potassium. — Les résultats relatifs à cette influence, résumés dans le tableau V, montrent que l'ordre n' relatif au nitrite est également variable. Il va en croissant à mesure que la concentration de ce sel diminue.

TABLEAU V

 I_2 0,005- n , IK 0,05- n , PO_4Na_2H 0,066- n , PO_4NaH_2 0,066- n

60°				45°			
Séries	[NO ₂ K]	$k \cdot 10^3$	n'	Séries	[NO ₂ K]	$k \cdot 10^3$	n'
1	0,25- n	1,26		8	0,5- n	0,34	
3	0,5- n	2,94	1,22	9	1- n	0,76	1,16
4	1- n	5,79	0,97	10	2- n	1,20	0,65

Les variations de la vitesse en fonction des concentrations de l'iodure et du nitrite sont donc relativement complexes et les résultats qui précèdent ne permettent pas, à eux seuls, de se faire une idée très nette à ce sujet. Ils suffisent cependant pour montrer l'analogie de ces variations avec celles qui ont été observées dans la réaction photochimique qui présente la même complexité et qui a été étudiée d'une manière plus approfondie que la réaction thermique.

Influence de la concentration des ions H^+ . — Quelques mesures ont été effectuées avec des solutions contenant les deux phosphates en proportions variables et les résultats sont consignés dans le tableau III *bis* (séries 12 et 13).

On voit que, dans les limites où nous l'avons ainsi fait varier, la concentration des ions H^+ est presque sans influence. Il est à remarquer que les valeurs de P_n données par Sørensen (page 3) n'expriment pas exactement les variations de $[H^+]$ dans nos solutions, car, d'une part, celles-ci contenaient d'autres sels que les phosphates et, d'autre part, nos expériences n'ont pas été faites à 18°. Quoiqu'il en soit, il n'est pas douteux, d'après nos premiers essais avec des solutions contenant de l'acétate de sodium, que les ions H^+ ont une action retardatrice quand leur concentration dépasse une certaine limite. Il semble que cette limite ait été atteinte, dans le cours de la réaction (série 13) effectuée avec un excès de phosphate monosodique. Nous voyons, en effet, dans cette série de mesures, le coefficient k décroître beaucoup plus rapidement que dans les autres séries.

Influence de la température. — Les résultats se rapportant à cette influence sont groupés dans le tableau VI.

TABLEAU VI

 I_2 0,005- n , IK 0,05- n , PO_4Na_2H 0,066- n , PO_4NaH_2 0,066- n

NO ₂ K- n				NO ₂ K 0,5- n			
Séries	Températures	$k \cdot 10^3$	$\frac{k_{t+10}}{k_t}$	Séries	Températures	$k \cdot 10^3$	$\frac{k_{t+10}}{k_t}$
4	60°	5,79		3	60°	2,94	
11	50°	1,58	3,66	8	45°	0,34	4,23
9	45°	0,76	4,96				

2. RÉACTION PHOTOCIMIQUE. — Les mesures ont été faites presque toutes à 45°. A cette température, la vitesse de la réaction photochimique est suffisante pour être mesurée facilement et celle de la réaction thermique, sans être négligeable, est assez faible pour n'exiger qu'une petite correction. Le dispositif expérimental utilisé était celui qui a été décrit par Berthoud et Bellenot (1). La source lumineuse était une lampe Philip's de 750 watts. Dans la plupart des mesures, la lumière était filtrée par une solution de chromate de potassium 10 % contenue dans une cuve à parois parallèles d'un centimètre d'épaisseur. Cette solution ne laisse passer que les rayons moins réfrangibles que le vert, peu absorbés par la solution étudiée. Celle-ci était contenue, dans ces mesures en lumière « jaune », dans une cuve à faces parallèles dont l'épaisseur (1 ou 1,5 centimètre), est donnée en tête de chaque tableau.

Quelques expériences ont été faites avec un filtre bleu (solution ammoniacale de sulfate de cuivre) ou violet (violet cristallisé 5BO et sulfate de cuivre). Dans ces deux cas, la solution étudiée était contenue dans une cuve parallélépipédique de 2,5 centimètres d'épaisseur. Dans ces conditions, la lumière qui traverse le filtre est absorbée à peu près totalement par la solution d'iode, pendant la plus grande partie de la réaction.

Comme pour la réaction thermique, nous ne donnerons les résultats détaillés que de quelques-unes de nos expériences. Pour les autres nous nous contenterons d'indiquer les résultats relatifs au début de la réaction.

Influence de l'iode. — Quand la lumière est faiblement absorbée, la vitesse de la réaction croît proportionnellement à la concentration de l'iode. En réalité, le coefficient k , calculé par la formule des réactions monomoléculaires décroît sensiblement pendant le cours de la réaction (tableau VII). Cette décroissance s'explique, comme dans le cas de la réaction thermique, par l'action retardatrice des ions I^- qui prennent naissance.

TABLEAU VII

Lampe de 1500 bougies, distance 25 cm; lumière jaune; épaisseur de la cuve : 1 cm.
 PO_4Na_2H 0,066-n; PO_4NaH_2 0,066-n; Température 45°

Série 13 NO_2K 0,5-n, IK 0,05-n				Série 14 NO_2K 0,5-n, IK 0,1-n				Série 15 NO_2K 2-n, IK 0,1-n			
Temps (minutes)	Acide arsénieux 0,005-n	$k_1 \cdot 10^3$	$k_1' \cdot 10^3$	Temps (minutes)	Acide arsénieux 0,005-n	$k_1 \cdot 10^3$	$k_1' \cdot 10^3$	Temps (minutes)	Acide arsénieux 0,005-n	$k_1 \cdot 10^3$	$k_1' \cdot 10^3$
0	8,44			0	7,86			0	8,40		
5	7,90	5,74	5,40	25	6,83	2,44	2,36	10	7,25	6,40	6,06
15	6,90	5,83	5,54	60	5,65	2,36	2,28	25	5,80	6,42	6,08
30	5,89	5,59	5,25	105	4,44	2,33	2,26	45	4,48	5,65	5,31
55	4,12	5,60	5,26	165	3,24	2,28	2,22	75	2,90	6,29	5,95
90	2,62	5,57	5,23	255	2,06	2,19	2,13	120	1,72	5,05	4,71
Série 13 bis....		5,76	5,42	Série 14 bis....		2,48	2,40	Série 15 bis....		6,39	6,05
Moyenne.....		5,75	5,41	Moyenne.....		2,46	2,38	Moyenne.....		6,39	6,05

(1) *J. Ch. phys.*, 21, 308 (1924).

Série 16 NO ₂ K- <i>n</i> , IK 0,1- <i>n</i>				Série 17 NO ₂ K 0,25- <i>n</i> , IK 0,1- <i>n</i>				Série 18 NO ₂ K 0,125- <i>n</i> , IK 0,1- <i>n</i>			
0	8,32	4,18	4,01	0	8,74	1,28	1,24	0	8,03	0,630	0,610
15	7,20	4,14	3,97	30	8,00	1,20	1,16	80	7,15	0,592	0,572
35	5,95	4,14	3,97	75	7,07	1,21	1,17	180	6,24	0,578	0,558
65	4,47	4,11	3,94	145	5,82	1,13	1,09	300	5,32	0,550	0,530
105	3,06	3,80	3,63	235	4,61	1,15	1,11	450	4,40		
165	1,81			355	3,35	1,15	1,11				
				505	2,29	1,10	1,06				
Série 16 bis....	4,13	3,96		Série 17 bis....	1,29	1,25		Série 18 bis....	0,631	0,611	
Moyenne	3,99	3,99		Moyenne.....	1,28	1,24		Moyenne	0,630	0,610	

Les séries de mesures : 13, 23 et 24 (tableau XII), d'une part, et 14, 15, 16, 17, 18 d'autre part, ont été effectuées avec deux cuves différentes, ayant chacune 1 centimètre d'épaisseur.

Si, comme il y a lieu de l'admettre, la règle d'additivité est applicable, le coefficient k_1' de la réaction photochimique prise isolément, s'obtient simplement en retranchant de k_1 , le coefficient k de la réaction thermique. C'est ainsi qu'ont été calculées les valeurs de k_1' qui figurent dans les tableaux. La correction relative à la réaction thermique n'est pas très forte et s'il en était fait abstraction, nos conclusions ne seraient pas notablement changées.

Les valeurs de k qui ont été utilisées dans ces calculs sont données dans le tableau VIII. Les nombres en italique sont les résultats des mesures directes ; les autres ont été calculés en admettant que le coefficient k varie proportionnellement à $[\text{NO}_2\text{K}]$ et en raison inverse de $[\text{IK}]^2$.

TABLEAU VIII

Concentration de NO ₂ K	0,125- <i>n</i>	0,25- <i>n</i>	0,5- <i>n</i>	1- <i>n</i>	2- <i>n</i>
IK 0,2- <i>n</i>	0,005	—	0,02	—	0,085
IK 0,1- <i>n</i>	0,02	0,04	0,085	0,17	0,34
IK 0,5- <i>n</i>	0,03	—	0,34	0,76	1,20

Dans les expériences faites avec la lumière bleue, dans des conditions où l'absorption est pratiquement totale, le coefficient k_0 donné par la relation :

$$k_0 = \frac{x_2 - x_1}{t_2 - t_1}$$

est sensiblement constant (tableau IX). La réaction est donc d'ordre nul relativement à l'iode.

TABLEAU IX

Lampe de 1500 bougies, distance 25 cm; filtre bleu; épaisseur de la cuve : 2,5 cm.

IK 0,1 n, PO₄Na₂II 0,066-n, PO₄NaH₂ 0,066- μ ; Température : 45°

Série 19 NO ₂ K 0,5-n				Série 20 NO ₂ K-n			
Temps (minutes)	Acide arsénieux 0,005-n	$k_0 \cdot 10^4$	$k_0' \cdot 10^4$	Temps (minutes)	Acide arsénieux 0,005-n	$k_0 \cdot 10^4$	$k_0' \cdot 10^4$
0	7,26	53	39,1	0	8,60		
115	6,65			30	8,28	106	73,7
215	6,13	52	39,0	80	7,79	98	67,6
355	5,44	49	38,5	170	6,88	101	72,5
535	4,52	51	41,6	280	5,80	98,5	73,4

La vitesse mesurée directement représente toutefois, ici de nouveau, la résultante des deux réactions photochimique et thermique. L'ordre de cette dernière étant égal à l'unité, par rapport à l'iode, la vitesse globale de la réaction est donnée, d'après la règle d'additivité, par la relation :

$$\frac{dx}{dt} = k_0' + k_1(a - x),$$

dans laquelle le premier terme k_0' correspond à la transformation photochimique et le second à la réaction thermique. Par intégration, on obtient une expression qui ne se prête pas au calcul de k_0' . Pour atteindre cette grandeur, nous nous sommes basés sur la relation :

$$k_0' = \frac{x_2 - x_1 - \Delta x}{t_2 - t_1},$$

dans laquelle $x_2 - x_1$ représente la diminution de la concentration de l'iode pendant le temps $t_2 - t_1$ et Δx la variation de cette concentration imputable à la réaction thermique. Ce terme Δx est donné au moins approximativement par l'égalité :

$$\Delta x = k(t_2 - t_1) \left(a - \frac{x_1 + x_2}{2} \right),$$

où k est le coefficient de la réaction thermique ⁽¹⁾.

Quoique ce mode de calcul ne soit pas absolument rigoureux, il est ici suffisamment précis. On voit dans le tableau IX que les valeurs de k_0' ainsi trouvées ne varient pas sensiblement dans le cours de la réaction.

⁽¹⁾ Il est à remarquer que pour obtenir les valeurs de k qui interviennent ici, il faut employer la formule des réactions monomoléculaires avec log népérien. Les valeurs qui figurent dans le tableau IX correspondent aux log. vulgaires et doivent donc être divisées par 0,4343.

Influence de la concentration des ions H^+ . — Les résultats obtenus en faisant varier la proportion des deux phosphates (tableaux X, et VII série 13) montrent que l'influence des ions H^+ est négligeable tant que leur concentration est suffisamment faible. De même que dans la réaction thermique, leur action retardatrice semble se manifester pendant le cours de la réaction quand la concentration initiale du phosphate monosodique est triple de celle du phosphate disodique.

TABLEAU X

Lampe de 1500 bougies, distance 25 cm; lumière jaune; épaisseur de la cuve : 1 cm.

IK 0,05-n, NO_2K 0,5-n; Température : 45°

Série 21 PO_4Na_2H 0,1-n, PO_4NaH_2 0,033-n				Série 22 PO_4Na_2H 0,033-n, PO_4NaH_2 0,1-n			
Temps (minutes)	Acide arsénieux 0,005-n	$k_1 \cdot 10^3$	$k_1' \cdot 10^3$	Temps (minutes)	Acide arsénieux 0,005-n	$k_1 \cdot 10^3$	$k_1' \cdot 10^3$
0	8,74	5,76	5,42	0	7,80	5,86	5,52
5	8,18	5,30	4,96	5	7,29	5,52	5,18
15	7,24	5,20	4,86	15	6,42	5,45	5,11
30	6,05	5,29	4,95	30	5,32	4,96	4,62
65	3,95	5,22	4,88	55	4,00	4,11	3,77
110	2,30			90	2,87		
Série 21 bis		5,86	5,52	Série 22 bis		5,72	5,38
Moyenne		5,81	5,47	Moyenne		5,79	5,45

Influence du nitrite et de l'iodure de potassium. — L'influence des concentrations du nitrite et de l'iodure de potassium sur la vitesse de la réaction est relativement complexe et, pour tirer la question au clair, nous avons dû multiplier les expériences.

Nous avons fait tout d'abord quelques mesures avec différentes concentrations de nitrite. Les résultats sont consignés dans le tableau VII et résumés dans le tableau XI. Ils montrent que l'ordre relativement au nitrite est inférieur à l'unité et décroît à mesure que la concentration de ce sel augmente.

TABLEAU XI

Séries	Concentration du NO_2K	$k_1' \cdot 10^3$	Rapport	Ordre n'
18	0,125-n	0,610		
17	0,25 -n	1,24	2,03	1,02
14	0,5 -n	2,38	1,92	0,94
16	1-n	3,99	1,67	0,74
15	2 n	6,05	1,51	0,59

Trois séries de mesures faites en vue de déterminer l'influence de l'iodure ont donné les résultats consignés dans les tableaux XII, VII série 13 et XIII. On voit dans ce dernier que l'ordre n relativement à l'iodure va en croissant, en valeur absolue, à mesure que la concentration de ce sel augmente.

TABLEAU XII

Lampe de 1500 bougies, distance 25 cm.; lumière jaune; épaisseur de la cuve : 1 cm.

I_2 0,005- n , NO_2K 0,5- n , PO_4Na_2H 0,066- n , PO_4NaH_2 0,066- n ; Température 45°

Série 23 IK 0,1- n				Série 24 IK 0,2- n			
Temps (minutes)	Acide arsénieux 0,005- n	$k_1 \cdot 10^3$	$k_1' \cdot 10^3$	Temps (minutes)	Acide arsénieux 0,005- n	$k_1 \cdot 10^3$	$k_1' \cdot 10^3$
0	8,39			0	8,60		
30	7,22	2,20	2,42	80	7,72	0,585	0,565
75	5,80	2,10	2,02	180	6,81	0,545	0,525
135	4,37	2,05	1,97	300	5,87	0,536	0,516
220	3,10	1,99	1,92	450	4,91	0,519	0,499
				630	3,96	0,519	0,499
Série 23 bis.....		2,25	2,17	Série 24 bis.....		0,581	0,560
Moyenne		2,23	2,15	Moyenne		0,583	0,563

TABLEAU XIII

Séries	Concentration de IK	$k_1' \cdot 10^3$	Rapport	Ordre n
13	0,05- n	5,41		
23	0,1- n	2,15	2,52	— 1,33
24	0,2- n	0,563	3,83	— 1,93

Ces résultats nous ont conduit à penser que l'influence de chacun des deux sels IK et NO_2K dépend de la concentration de l'autre. C'est ce que les mesures consignées dans les tableaux XIV et XV ont confirmé. On voit dans le tableau XV que l'accroissement de la vitesse avec la concentration du nitrite est d'autant plus rapide que la solution contient plus d'iodure et que, d'autre part, l'action retardatrice de l'iodure croît d'autant plus rapidement avec sa concentration que la teneur en nitrite est plus faible.

Nous donnerons dans la suite une formule qui exprime assez bien ces variations complexes de la vitesse en fonction des concentrations de l'iodure et du nitrite.

TABLEAU XIV

Lampe 1500 bougies, distance 25 cm.; lumière jaune, épaisseur de la cuve : 1,5 cm.

 $\text{PO}_4\text{Na}_2\text{H}$ 0,066- n , PO_4NaH_2 0,066- n ; Température : 45°.

NO_2K 2- n								
[IK]	Temps (minutes)	Acide arsénieux 0,005- n	$k_1 \cdot 10^3$	$k_1' \cdot 10^3$	Acide arsénieux 0,005- n	$k_1 \cdot 10^3$	$k_1' \cdot 10^3$	$k_1' \cdot 10^3$ moyen
0,05- n	0	7,03	12,32	11,12	7,50	12,42	11,22	11,17
	5	6,10			6,50			
0,1- n	0	7,70	5,66	5,32	7,82	5,63	5,31	5,32
	10	6,76			6,87			
0,2- n	0	7,99	1,50	1,42	8,15	1,52	1,44	1,43
	40	6,96			7,10			

NO_2K 0,5- n								
0,05- n	0	7,98	5,38	5,02	8,10	5,42	5,06	5,04
	10	7,05			7,15			
0,1- n	0	7,42	2,08	1,99	7,80	2,09	2,01	2,00
	45	5,98			6,28			
0,2- n	0	7,94	0,535	0,515	8,02	0,529	0,509	0,512
	100	7,02			7,10			

NO_2K 0,125- n								
0,05- n	0	6,21	1,94	1,86	7,38	1,91	1,83	1,84
	20	5,68			6,19			
0,1- n	0	7,54	0,545	0,525	7,52	0,559	0,539	0,532
	80	6,82			6,70			
0,2- n	0	6,47	0,138	0,133	7,57	0,137	0,132	0,132
	180	6,10			7,15			

TABLEAU XV

IK	NO_2K 0,125- n	n'	NO_2K 0,5- n	n'	NO_2K 2- n
0,2- n	0,132	0,98	0,512	0,74	1,43
n	— 2,01		— 1,96		— 1,89
0,1- n	0,532	0,95	2,00	0,70	5,32
n	— 1,79		— 1,33		— 1,06
0,05- n	1,84	0,73	5,04	0,58	11,17

Les nombres en caractères gras représentent les valeurs de $k_1' \cdot 10^3$, n désigne l'ordre de la réaction relativement à l'iodure et n' l'ordre par rapport au nitrite.

Influence de l'intensité lumineuse. — Les mesures relatives à cette influence ont été faites par la méthode du disque tournant. Une première mesure a été effectuée sans disque et deux autres avec un disque percé de 4 ou de 2 secteurs de 45° et animé d'un mouvement rapide. L'intensité moyenne variait ainsi dans les rap-

ports 1 : 1/2 : 1/4. Les résultats consignés dans les tableaux XVI et XVII montrent que la vitesse croît proportionnellement à l'intensité lumineuse ⁽¹⁾.

TABLEAU XVI

Lampe de 1500 bougies, distance 25 cm; lumière jaune, épaisseur de la cuve : 1,5 cm.

I₂ 0,005-n, IK 0,05-n, NO₃K 0,5-n, PO₄Na₂H 0,066-n, PO₄NaH₂ 0,066-n, Température 45°

Intensité lumineuse	Temps (minutes)	Acide arsénieux 0,005-n	$k_1 \cdot 10^3$	$k_1' \cdot 10^3$	Acide arsénieux 0,005-n	$k_1 \cdot 10^3$	$k_1' \cdot 10^3$	$k_1' \cdot 10^3$ moyen
1	0	8,93	4,72	4,38	8,91	4,78	4,44	4,41
	10	8,01			7,98			
1/2	0	8,75	2,52	2,18	8,62	2,59	2,25	2,21
	20	7,79			7,65			
1/4	0	8,72	1,44	1,10	9,10	1,41	1,07	1,09
	40	7,64			7,99			

TABLEAU XVII

Intensité lumineuse	$k_1' \cdot 10^3$	Rapports
1	4,41	1,99 2,02
1/2	2,21	
1/4	1,09	

Influence de la température. — Pour déterminer cette influence, la série des mesures (n° 1, tableau XVI) effectuée à 45° a été répétée à 35°, toutes les autres conditions restant les mêmes. Les valeurs de k_1 et de k_1' ainsi obtenues sont les suivantes :

$$k_1 \cdot 10^3 \quad 3,48 \text{ et } 3,46; \quad k_1' \cdot 10^3 \quad 3,40 \text{ et } 3,38 \quad (\text{moyenne } 3,39).$$

Le coefficient thermique est donc égal à :

$$\frac{k_1'_{(45)}}{k_1'_{(35)}} = \frac{4,41}{3,39} = 1,30.$$

Rendement photochimique. — En vue du calcul du rendement quantique, une série de mesures a été effectuée en utilisant comme filtre une solution de

⁽¹⁾ La méthode du disque tournant n'est pas à l'abri de toute critique, puisqu'elle ne fait varier que la quantité de lumière. Quoique l'intensité lumineuse ne soit pas constante, on peut cependant, si les intermittences sont suffisamment rapides, parler d'une intensité moyenne. Dans nos expériences, il s'en produisait environ 50 par seconde. Or, dans les autres réactions des halogènes qui ont été étudiées dans le Laboratoire de chimie physique de Neuchâtel et dont les vitesses varient proportionnellement à la racine carrée de l'intensité lumineuse, il faut que les intermittences soient notablement plus lentes pour que leur durée ait une influence et qu'on ne puisse plus parler d'une intensité moyenne.

violet cristallisé, contenue dans une cuve à parois parallèles d'un centimètre d'épaisseur. La solution étudiée

(I_2 0,005- n , IK 0,1- n , NO_2K - n , PO_4Na_2H 0,066- n et PO_4NaH_2 0,066- n),

était contenue dans une cuve de 2,5 cm. d'épaisseur. La température était de 45°, et la lampe (1500 bougies) était à une distance de 25 cm. Dans ces conditions, la quantité d'iode qui se transforme en 200 minutes dans 10 cm³ de solution est égale à $423 \cdot 10^{-8}$ mol.-gr. (résultat de deux mesures concordantes). Si de ce nombre, on retranche la part qui est due à la réaction thermique ($k = 0,17 \cdot 10^3$), il se réduit à $263 \cdot 10^{-8}$ mol.-gr. représentant l'effet photochimique réel.

La quantité d'énergie qui traverse le filtre violet et qui est absorbée par la solution étudiée a été mesurée au moyen d'une pile thermo-électrique, en prenant comme base de comparaison le rayonnement de la lampe Hefner.

Cette lampe, placée à 100 centimètres de la pile produisait sur l'échelle du galvanomètre une déviation de 64 mm. Dans ces conditions, l'énergie rayonnante qu'elle envoie sur 1 cm² de la surface de la pile est égale, d'après les mesures de Gerlach, à $2,25 \cdot 10^{-5}$ cal.-gr. par seconde. Une déviation d'un millimètre correspond donc à $0,035 \cdot 10^{-6}$ cal.-gr./sec.

La déviation produite par la lampe de 1500 bougies (avec filtre violet entre la lampe et la pile), placée à 50 cm. de la pile, était de 57,5 mm. Pour une distance de 25 cm., la déviation eût été $4 \times 57,5 = 230$ millimètres.

La quantité d'énergie reçue en 200 minutes par 10 cm³ de la solution étudiée contenue dans la cuve de 2,5 cm. d'épaisseur était donc égale à :

$$0,035 \cdot 10^{-6} \cdot 230 \cdot 200 \cdot 60 \cdot 4 = 3,87 \text{ cal.-gr.}$$

Pour la lumière qui traverse le filtre (λ moyen = $0,435\mu$), la quantité d'énergie $Nh\nu$ est égale à :

$$\frac{28500}{\lambda_{\mu}} = \frac{28500}{0,435} = 65500 \text{ cal.-gr.}$$

D'après la loi de l'équivalence, la quantité d'iode qui devrait se transformer, sous l'action de la lumière, pendant 200 minutes dans 10 cm³ de la solution, serait égale à :

$$3,87 : 65500 = 59 \cdot 10^{-6} \text{ mol.-gr.}$$

En réalité, il s'est transformé $263 \cdot 10^{-8}$ mol.-gr. Le rendement quantique est ainsi égal à :

$$263 \cdot 10^{-8} : 59 \cdot 10^{-6} = 0,045.$$

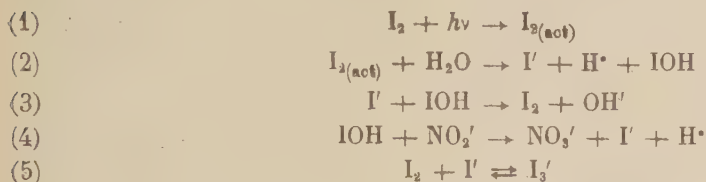
Dans les conditions où ces mesures ont été faites, il faut donc 22 quanta de lumière violette pour provoquer la disparition d'une molécule d'iode.

III. — PARTIE THÉORIQUE

Nous n'avons pas réussi à rendre compte des résultats obtenus concernant la cinétique des deux réactions photochimique ou thermique, en supposant que l'iode agit directement sur le nitrite. Ces résultats s'expliquent, au contraire, si on admet que le nitrite est oxydé par l'acide hypoiodéux qui se forme dans l'action de l'iode sur l'eau ⁽¹⁾.

Considérons tout d'abord la réaction photochimique.

Si on suppose que la lumière active les molécules I_2 , mais non les ions I_2' , le processus peut être représenté par les équations ⁽²⁾ :



Les ions $H\cdot$ qui prennent naissance dans les réactions 2 et 4 disparaissent immédiatement en se combinant aux ions PO_4H'' ou aux ions OH' qui se forment dans la réaction 3.

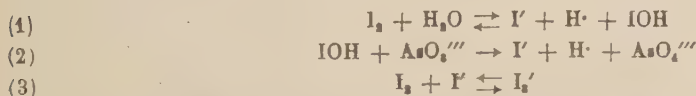
Dans l'état stationnaire qui s'établit sous l'action de la lumière, la concentration de l'acide hypoiodéux et celle de l'iode atomique sont déterminées par les égalités :

$$\begin{aligned} (I) \quad & kI_0[I_2] = k_2[I_{2\text{act}}] \\ (II) \quad & k_2[I_{2\text{act}}] = k_3[I'] [IOH] + k_4[IOH] [NO_2']. \end{aligned}$$

(1) C'est à une conclusion analogue que Roebuck a été conduit par ses recherches sur l'oxydation de l'acide arsénieux par l'iode, dans l'obscurité (*J. Physical. Chem.*, 6, 365 (1902)). La vitesse de cette réaction (abstraction faite de la réaction inverse), est exprimée par la formule :

$$-\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{k[AsO_2H_3][I_2']}{[IK]^2[H\cdot]}.$$

Cette relation s'explique si on admet le processus suivant :



(2) Dans les équations et dans les calculs, nous n'avons considéré, pour simplifier, que les ions I' , I_3' et NO_2' ; nous ne voulons pas affirmer par là que les molécules IK , I_3K et NO_2K , n'interviennent pas dans la réaction comme leurs anions et, par conséquent, $[I']$, $[I_3']$ et $[NO_2']$ désignent, en réalité, les concentrations totales de IK , I_3K et NO_2K dissociés ou non dissociés. La concentration de l'iode moléculaire $[I_2]$ étant négligeable relativement à celle de I_3' et I_3K , le terme $[I_2]$ représente pratiquement la totalité de l'iode titrable.

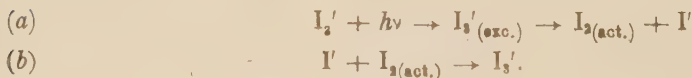
D'après le processus que nous venons d'envisager, le rendement rapporté à la quantité de lumière absorbée par les molécules I_2 ne pourrait dépasser l'unité. Il tendrait vers cette limite quand la réaction (3) devient négligeable par rapport à (4), soit lorsque la concentration de l'iodure est faible et celle du nitrite élevée.

En fait, nos mesures (solution IK 0,1-n et NO_2K -n, $\lambda = 435 \text{ m}\mu$, env.) ont montré qu'il faut environ 22 quanta pour provoquer la disparition d'une molécule d'iode. Toutefois, la plus grande partie de la lumière est absorbée par les ions I' , ou les molécules I_2K et une faible partie seulement par les molécules I_2 . La constante K de l'égalité (1) :

$$\frac{[I_2][I']}{I_2'} = K$$

étant égale à 0,0019 à 45°, on trouve que le rendement quantique rapporté à la lumière absorbée par les molécules I_2 est égal à 2,4. Ce nombre est cependant trop élevé, car il a été obtenu sans tenir compte du fait que les molécules I_2 ont un coefficient d'absorption plus fort que les ions I' . Des mesures que nous avons faites au moyen d'un colorimètre, relativement à cette différence d'absorption, on peut conclure que le rendement quantique rapporté aux molécules I_2 n'est pas inférieur à 1,6. Mais ce n'est là la valeur du rendement quantique que dans les conditions où nous l'avons mesuré. D'après la formule V, il devient notablement plus élevé si on fait croître la concentration du nitrite ou décroître celle de l'iodure.

Le processus donné plus haut ne peut donc être considéré comme une image exacte de la réalité et s'il ne doit pas être totalement abandonné, il est nécessaire de le modifier. Plusieurs hypothèses ont été envisagées, mais malgré tous nos efforts nous n'avons pas trouvé qu'il soit possible de rendre compte des formules V et VIII, si on renonce à l'idée que le nitrite est oxydé par les molécules IOH. Il nous paraît, d'autre part, très difficile d'attribuer ici le rendement quantique relativement élevé à des chaînes de réactions, comme dans d'autres phénomènes photochimiques. Nous sommes ainsi amenés à la conclusion que non seulement la lumière absorbée par les molécules I_2 a une action, mais aussi celle qu'absorbent les ions I' . Dans les conditions les plus favorables, le nombre des molécules de nitrite oxydées, pourrait être égal au nombre total des quanta absorbés. Pour rendre compte de l'ordre de la réaction relativement à l'iodure, on se trouve alors dans l'obligation d'attribuer aux ions I' une influence désactivante. Une telle influence ne nous paraît nullement invraisemblable. L'hypothèse la plus simple est que les ions I' qui ont absorbé un quantum se dissocient en donnant une molécule active I_2 et que celle-ci perd son activité en se recombinant à un ion I' . S'il en est ainsi, le processus envisagé plus haut ne serait changé que dans l'équation (1) qui devrait être remplacée par les suivantes (2) :



(1) Ce nombre a été obtenu par extrapolation. D'après les mesures de FÉDOTIEFF (*Zeit. anorg. Chem.*, 69, 91 (1911), K est égal à 0,00132 à 25° et à 0,00175 à 40°.

(2) Il est plus probable qu'une partie seulement des molécules excitées I_2' se dissocient en donnant

Le calcul conduit alors à la relation :

$$-\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{k_a k_2 k_4 I_0 [I_3'] [NO_2']}{[k_s + k_b [I']] [k_3 [I'] + k_4 [NO_2']]}$$

ou, en simplifiant :

$$(IX) \quad -\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{k' I_0 [I_3'] [NO_2']}{[k'' + [I']] [I'] + b [NO_2']}. \quad .$$

Cette formule (IX) ne diffère de (V) que par le terme k'' qui, étant donnée la valeur du rendement quantique devrait être de l'ordre de 0,04. Si on lui attribue cette valeur, la formule précédente exprime les résultats expérimentaux aussi bien, mais pas beaucoup mieux que la relation (V).

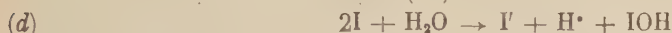
Dans leurs recherches sur l'action photochimique de l'iode avec l'oxalate de potassium, Berthoud et Bellenot ⁽¹⁾, ont admis, pour rendre compte de l'influence retardatrice de l'iodure, que la lumière visible dissocie les molécules I_2 mais non les ions I_1 . Or, ces molécules et ces ions ont à peu près le même spectre d'absorption et la réaction :



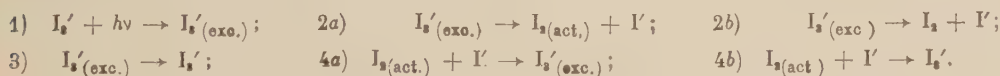
est très peu exothermique. Il serait donc, en réalité, très surprenant que la lumière rouge dissocie les molécules I_2 et que ces radiations et même la lumière bleue soit sans action sur les ions I_1 .

Cette difficulté disparaît naturellement si l'influence retardatrice des ions I' est due, comme nous le supposons, à leur action désactivante.

Dans la réaction entre l'iode et l'oxalate, (ainsi que dans d'autres réactions photochimiques de l'iode), il est nécessaire d'admettre que la lumière dissocie les molécules d'iode et que ce sont les atomes libres I qui sont actifs. Pour l'oxydation du nitrite par l'iode, cette conclusion ne s'impose pas, puisque la vitesse ne croît pas proportionnellement à la racine carrée de l'intensité lumineuse. Il est clair toutefois, que si les molécules d'iode sont dissociées par la lumière en présence de l'oxalate, elles doivent l'être aussi en présence du nitrite. Il est d'ailleurs fort possible que l'iode atomique joue un rôle dans l'oxydation du nitrite. S'il en est ainsi, à la série des réactions envisagées précédemment, s'ajouteraient les suivantes :



des molécules actives I_2 et on peut concevoir aussi qu'une fraction seulement de ces dernières en se recombinaut aux ions I' donnent des molécules I_2 inactives. Au lieu des seules réactions a et b , on aurait donc les suivantes :



Si on admet toutes ces transformations, les conclusions ne sont pas changées; on retrouve comme expression de la vitesse d'oxydation du nitrite une relation de la même forme que IX.

⁽¹⁾ *J. Ch. phys.*, **21**, 308 (1924); *Helv. Chim. Acta*, **7**, 307 (1924).

qui n'ont pas pour effet de changer l'expression de la vitesse (IX). Toutefois, il est peu probable que tout l'acide hypoiodieux qui oxyde le nitrite se forme ainsi par l'action de l'iode atomique sur l'eau et si les deux réactions précédentes interviennent ce n'est, sans doute, qu'à côté des réactions *a* et *b*.

Il y a donc lieu d'admettre que l'iode activé par la lumière peut être représenté, soit par les molécules I_2 (ou les ions I_3^-) qui ont absorbé un quantum, soit par les atomes libres. Suivant la réaction considérée, c'est l'une ou l'autre des deux formes qui réagit et, peut-être, parfois toutes les deux. Dans l'oxydation de l'oxalate de potassium, par exemple, c'est l'iode atomique, dans l'oxydation du nitrite, c'est vraisemblablement l'iode moléculaire seul ou avec l'iode atomique.

RÉSUMÉ

La cinétique de l'oxydation du nitrite de potassium par l'iode a été étudiée à la lumière et dans l'obscurité.

Nos résultats diffèrent de ceux de Banerji et Dhar, ce qui est dû à ce que ces auteurs ont employé une méthode de titrage qui donne des résultats faux.

La réaction photochimique suit la loi de Grotthus-Draper. Quand l'absorption de la lumière est faible, sa vitesse peut être exprimée par la relation :

$$-\frac{d[I_2]}{dt} = \frac{kI_0[I_3K][NO_2K]}{[I']([I'] + b[NO_2K])}.$$

L'influence des concentrations de l'iode, du nitrite et de l'iodure est à peu près la même pour la réaction thermique que pour la réaction photochimique.

Un processus fondé sur l'hypothèse que l'iode réagit avec l'eau en formant l'acide hypoiodieux qui oxyde le nitrite permet de rendre compte de la plupart des résultats observés.

DEUXIÈME PARTIE

INDUCTION PAR LE THIOSULFATE DE SODIUM DE L'OXYDATION DU NITRITE DE POTASSIUM PAR L'IODE

I. — PARTIE EXPÉRIMENTALE

Dans la première partie de ce travail, nous avons signalé le fait que l'iode ne peut être titré par le thiosulfate en présence du nitrite. C'est ainsi, par exemple, que la décoloration de 10 cm³ d'une solution d'iode 0,02-*n*, qui théoriquement devrait exiger 20 cm³ de thiosulfate 0,01-*n*, est produite déjà par 13,2 cm³ quand sa teneur en nitrite est égale à 0,25-*n* ou par 11,2 cm³ quand cette teneur atteint 2-*n*.

Nous avons fait une série d'expériences en vue de chercher la cause de cette anomalie qui ne s'observe pas dans les titrages par l'acide arsénieux (voir première partie, tableau I).

Les solutions d'iode et de nitrite sur lesquelles nous avons opéré contenaient toujours aussi de l'acétate de sodium destiné à les maintenir sensiblement neutres. Le nitrite utilisé provenait de la maison Kahlbaum. Il est essentiel que ce sel soit très pur, surtout quand il est employé en solution très concentrée. Des traces d'impuretés peuvent alors altérer fortement les résultats.

Les titrages ont été effectués de la manière ordinaire en agitant doucement le liquide. L'agitation et la durée d'écoulement du thiosulfate n'ont d'ailleurs qu'une faible influence sur les résultats. La quantité de thiosulfate employé diminue un peu quand on fait croître la durée du titrage, mais les différences sont faibles et ne dépassent pas 2 à 3 % quand cette durée varie de une à cinq minutes. Quand on opère dans les mêmes conditions, les écarts sont ordinairement inférieurs à 1 %.

Chaque titrage a été fait deux fois et nous avons pris la moyenne des deux résultats, toujours très voisins. Pour abrégé, nous ne donnerons pas, dans les tableaux qui suivent, les résultats directs des titrages, mais seulement les rapports de la quantité du thiosulfate employé à la quantité théorique. Ces rapports qui seuls nous intéressent sont désignés par la lettre *R*.

L'influence des concentrations du nitrite et de la solution du thiosulfate employée, est mise en évidence par les résultats réunis dans le tableau I et par les

courbes de la figure I. Ces courbes ont été tracées en portant les valeurs de R en ordonnées et en abscisses des longueurs proportionnelles aux logarithmes des concentrations du nitrite.

TABLEAU I
CH₃COONa 0,2-n

Concentration du nitrite	I ₂ 0,02-n, IK 0,05-n		I ₂ 0,004-n, IK 0,01-n	
	S ₂ O ₃ Na ₂ 0,05-n	S ₂ O ₃ Na ₂ 0,01-n	S ₂ O ₃ Na ₂ 0,004-n	S ₂ O ₃ Na ₂ 0,0025-n
	R	R	R	R
$n/64$	0,959	0,952	0,933	0,915
$n/32$	0,936	0,895	0,833	0,810
$n/16$	0,886	0,827	0,736	0,705
$n/8$	0,831	0,729	0,661	0,629
$n/4$	0,761	0,668	0,615	0,588
$n/2$	0,694	0,624	0,578	0,556
n	0,642	0,595	0,535	0,537
2-n	0,583	0,565	0,516	0,511
4-n	0,543	0,510	0,499	0,499

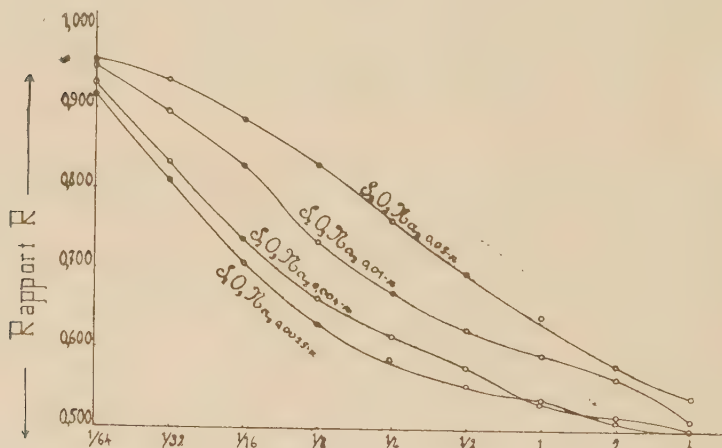


Fig. 1.

Le rapport R décroît à mesure que la concentration du nitrite augmente et il tend vers une limite égale à 0,5. Quand cette concentration est suffisamment élevée, la quantité de thiosulfate qui suffit pour faire disparaître l'iode est égale à la moitié de la quantité théorique.

Pour une concentration donnée de nitrite, le rapport R est d'autant plus faible que la concentration du thiosulfate employé est plus faible. La limite 0,5 n'a été réellement atteinte que dans les expériences faites avec les solutions de thiosulfate les plus diluées.

Le résultat du titrage dépend aussi de la concentration de l'iodure et de celle des ions H^+ . Pour faire varier celle-ci, des quantités variables d'acide acétique ont été ajoutées aux solutions étudiées. Les nombres réunis dans les tableaux II et III montrent que le rapport R croît avec les concentrations des ions I^- et des ions H^+ , qui ont donc une influence retardatrice sur le phénomène qui produit l'anomalie étudiée.

TABLEAU II

Influence de l'iodure

 I_2 0,01- n , NO_2K 0,5- n , CH_3COONa 0,2- n
Solution de $S_2O_3Na_2$ 0,01- n

IK

 R $n/80$

0,605

 $n/40$

0,688

 $n/16$

0,722

 $n/8,88$

0,777

TABLEAU III

Influence des ions H^+
 I_2 0,0466- n , IK 0,04166- n
 CH_3COONa 0,166- n , NO_2K 0,5- n
Solution de $S_2O_3Na_2$ 0,01 n
 CH_3COOH R $n/48$

0,608

 $n/24$

0,614

 $n/12$

0,632

 $n/6$

0,674

 $n/3$

0,817

Enfin, au lieu de mélanger le nitrite à l'iode et de titrer par le thiosulfate, nous avons titré par l'iode une solution de thiosulfate contenant du nitrite. Les résultats donnés ci-dessous et obtenus dans le titrage de 10 cm^3 de la solution montrent que, dans ces conditions, l'anomalie ne se manifeste plus.

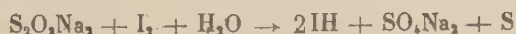
Composition de la solution

Nombre de cm^3
d'iode 0,01- n
employé $S_2O_3Na_2$ 0,02- n ; CH_3COONa 0,2- n { 19,30 NO_2K : néant { 19,26 $S_2O_3Na_2$ 0,02- n ; CH_3COONa 0,2- n { 19,26 NO_2K : 0,5- n { 19,30

II. — PARTIE THÉORIQUE

Un fait essentiel pour la théorie du phénomène que nous étudions est que la quantité de thiosulfate nécessaire pour faire disparaître l'iode tend vers la moitié de la valeur théorique quand on fait croître la concentration du nitrite.

On pourrait penser qu'en présence de ce sel le thiosulfate et l'iode ne réagissent plus comme habituellement en donnant du tétrathionate, mais qu'il se produit une autre réaction représentée par l'équation :

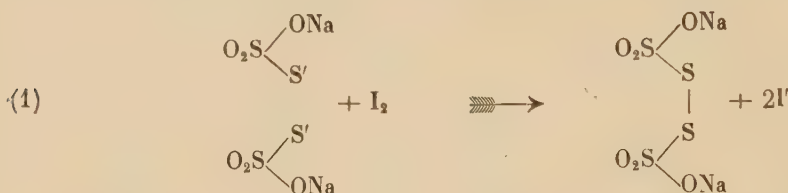


dans laquelle une molécule d'iode réagit avec une molécule de thiosulfate et à l'égard de laquelle le nitrite agirait comme catalyseur.

Cette hypothèse doit être rejetée, car nous n'avons pas réussi à constater la formation d'ions SO_3'' dans l'action du thiosulfate sur l'iode en présence du nitrite (réactif Cl_2Ba).

Il faut donc admettre que le thiosulfate en réagissant avec l'iode provoque une réaction entre cet élément et le nitrite. Quant au mécanisme de cette induction, on peut envisager deux hypothèses qui, ni l'une ni l'autre, d'ailleurs, ne nous paraissent tout à fait satisfaisantes.

On admet ordinairement que, dans la réaction entre l'iode et le thiosulfate, deux molécules de ce sel ou deux de ses ions réagissent simultanément avec une molécule I_2 , suivant le schéma :



Toutefois, ce processus n'est pas le seul admissible. On peut supposer une première phase représentée par l'équation :



et dans laquelle chaque molécule I_2 qui entre en réaction donne un atome libre I . Cette première phase serait suivie immédiatement de l'union de deux radicaux $\text{S}_2\text{O}_3'$ avec formation de l'ion $\text{S}_4\text{O}_6'$. L'oxydation du nitrite pourrait ainsi être attribuée aux atomes libres I engendrés dans la réaction (2) et il y a lieu d'admettre que cette oxydation se fait, comme dans l'action de la lumière ⁽¹⁾, par l'intermédiaire de l'acide hypoiodeux. Le phénomène serait donc représenté par les équations :



Cette manière de voir permet de rendre compte des faits observés dans le titrage de l'iode en présence du nitrite. Elle explique que la quantité de thiosulfate employée croît avec la concentration des ions I' et celle des ions $\text{H}^{\bullet}$ ⁽²⁾ et diminue au contraire quand celle du nitrite augmente, pour tomber finalement à la moitié de la quantité théorique. Enfin l'hypothèse laisse également prévoir que si le thiosulfate est en excès, ce qui a lieu quand on laisse couler la solution d'iode dans celle du thiosulfate contenant le nitrite, la réaction induite devient négligeable.

⁽¹⁾ Voir première partie, page 19.

⁽²⁾ Quand la concentration des ions $\text{H}^{\bullet}$ est suffisante, la décomposition de l'acide hypoiodeux doit s'effectuer aussi suivant l'équation :



qui est plus rapide que (4).

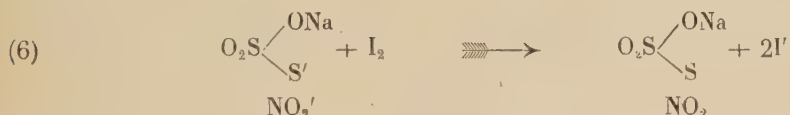
Toutefois de sérieuses objections peuvent être faites à l'explication que nous envisageons ici.

Pour que le rapport R atteigne la valeur 0,5, il faut que tout l'iode atomique qui se forme dans la réaction (2) réagisse avec l'eau suivant (3) en donnant de l'acide hypoiodeux. Comme il n'y a aucune raison de supposer que cette dernière réaction est accélérée par le nitrite, elle devrait se produire encore et être complète quand ce sel est absent et que tout l'iode atomique formé dans la réaction (2) se retransforme en iode moléculaire. On serait ainsi conduit à admettre, qu'en solution aqueuse, la réaction $2\text{I} \rightarrow \text{I}_2$ ne se fait pas directement, mais qu'elle est le résultat des deux réactions successives (3) et (4).

Cette conclusion ne paraît pas très vraisemblable.

D'autre part, si réellement l'action de l'iode sur le nitrite était imputable aux atomes I mis en liberté dans la réaction (2), on s'attendrait à ce que le thiosulfate induise toutes les réactions qui se produisent entre l'iode atomique et un autre corps. Or, il n'en est rien. L'iode peut être exactement titré par le thiosulfate, en présence de l'oxalate de potassium, par exemple, bien que ce sel soit très sensible à l'iode atomique (1). Et il est remarquable que l'oxydation du nitrite par l'iode dans laquelle se manifeste l'action inductrice du thiosulfate est précisément une réaction où l'iode atomique ne paraît pas intervenir quand elle se produit spontanément dans l'obscurité ou sous l'action de la lumière.

Nous avons été ainsi conduits à chercher un autre mécanisme de l'induction et à supposer entre l'iode, le thiosulfate et le nitrite en grand excès une réaction représentée par le schéma :



et s'effectuant avec ou sans formation du composé intermédiaire instable $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}.\text{NO}_2$.

Les molécules non saturées $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}$, ainsi formées se combineraient immédiatement deux à deux pour donner le tétrathionate, tandis que les molécules NO_2 réagiraient avec l'eau, suivant l'équation



en donnant de l'acide azoteux et de l'acide azotique qui, en présence de l'acétate de sodium, passent à l'état d'azotite et d'azotate.

Cette interprétation permettrait aussi de comprendre que la quantité d'iode qui réagit avec le nitrite est pratiquement nulle quand le thiosulfate est en excès et qu'elle croît avec la concentration du nitrite. Elle permet aussi, si on tient compte de la réaction (7), d'expliquer l'influence de l'iodure.

Toutefois, il ne semble pas que les deux équations (6) et (7) donnent une

(1) BERTHOUD et BELLENOT, *J. Ch. phys.*, **21**, 308 (1924).

image fidèle du phénomène. Pour que la quantité d'iode qui oxyde le nitrite devienne égale à celle qui agit avec le thiosulfate, il serait nécessaire que la réaction :



soit négligeable relativement à (7). Or, cela ne paraît pas vraisemblable. Nous avons vérifié que si on fait passer, dans une solution d'iodure de potassium, un courant d'air, chargé de tétr oxyde d'azote (sous pression partielle de quelques centimètres de mercure), il y a mise en liberté d'iode. La quantité d'iode libérée décroît si la solution est additionnée d'acétate de sodium, mais dans aucun de nos essais elle n'a été inférieure au quart de la quantité correspondant à la totalité de l'oxyde NO_2 introduit dans le liquide.

Bien que, dans ces essais, les conditions ne soient pas les mêmes que dans les expériences où la réaction induite se manifeste et dans lesquelles le tétr oxyde d'azote serait engendré, ces résultats ne sont pas favorables à l'hypothèse que nous venons d'exposer.

Ainsi, aucune de nos deux interprétations envisagées ne donne entière satisfaction et pour élucider la question de nouvelles recherches seront nécessaires. Il conviendra en particulier d'examiner si d'autres réactions de l'iode sont induites par le thiosulfate.

RÉSUMÉ

L'iode ne peut être titré par le thiosulfate en présence du nitrite de potassium. Les résultats des titrages sont trop faibles et quand la concentration du nitrite va en croissant, la quantité de thiosulfate employé tend vers la moitié de la valeur théorique.

Le phénomène doit être attribué à une réaction entre l'iode et le nitrite induite par le thiosulfate.

Le thiosulfate, en présence du nitrite peut, au contraire, être titré par l'iode.

Des hypothèses ont été émises sur le mécanisme de la réaction. Toutefois le problème ne peut être considéré comme résolu.

TROISIÈME PARTIE

ACTION DE L'IODE SUR L'ACIDE PHOSPHOREUX ET LE PHOSPHITE DE SODIUM

I. — INTRODUCTION

La cinétique de l'oxydation de l'acide phosphoreux par l'iode suivant l'équation :



a été étudiée déjà par Steele ⁽¹⁾ qui a été conduit aux conclusions suivantes :

La réaction suit des lois différentes suivant la concentration des ions H^+ . En milieu acide, la vitesse est accélérée par ces ions et croît proportionnellement à la concentration de l'acide phosphoreux et à la racine carrée de celle de l'iode. En solution neutre, la réaction est beaucoup plus rapide qu'en solution franchement acide et elle est approximativement de second ordre relativement à l'iode. Cependant, les lois suivant lesquelles sa vitesse varie avec les concentrations de l'iode et du phosphite n'ont pu être déterminées avec certitude.

Il nous a paru intéressant, en présence de l'insuffisance de ces résultats, de reprendre l'étude de cette réaction. Ainsi que nous le verrons, nos mesures n'ont pas confirmé tous les résultats de Steele.

II. — PARTIE EXPÉRIMENTALE

L'acide phosphoreux a été préparé par action de l'eau sur le trichlorure de phosphore, suivie d'une évaporation par élévation de la température jusqu'à 180° ⁽²⁾. Avec l'acide phosphoreux ainsi obtenu, une solution relativement concentrée a été préparée. Son titre a été déterminé par acidimétrie et par iodométrie ⁽³⁾. Les ré-

⁽¹⁾ *J. Chem. Soc.*, **93**, 2203 (1908).

⁽²⁾ *GMELIN-KRAUT*, I, **III**, 113.

⁽³⁾ *RUPP et FINCK*, *Berl. Ber.*, **35**, 369 1(1902).

sultats donnés par les deux méthodes étaient concordants. Cette solution était employée pour préparer celles sur lesquelles ont porté les mesures et qui contenaient, outre l'acide phosphoreux, les substances qui seront indiquées plus loin. Pour les expériences en solution neutre, la solution d'acide phosphoreux a été préalablement neutralisée par l'hydrate de sodium, avec la phénolphthaléine comme indicateur. Il y a ainsi formation de phosphite disodique.

Les solutions étudiées contenaient toujours un grand excès d'acide phosphoreux ou de phosphite et d'iodure de potassium dont les concentrations pouvaient ainsi être considérées comme constantes pendant toute la durée de la réaction. Les concentrations de ces sels sont exprimées, dans les tableaux qui suivent, en molécules-grammes par litre.

Il a été vérifié que l'iode peut être titré exactement par le thiosulfate en présence de l'acide phosphoreux ou de phosphite. Tous les titrages ont porté sur un volume de 10 cm³ et ont été faits avec une solution de thiosulfate 0,01-*n*.

1. ACTION DE L'IODE SUR LE PHOSPHITE DE SODIUM. — Cette réaction étant relativement rapide, les expériences ont été faites pour la plupart à 0°.

Dans une première série de mesures effectuées avec une solution additionnée d'acétate de sodium (0,14-*n*), nous avons constaté une décroissance très marquée du coefficient *k* calculé par la formule des réactions monomoléculaires. Quelques essais ont montré que cette décroissance doit être attribuée à la formation de l'acide iodhydrique qui n'est pas suffisamment neutralisé par l'acétate. Nous avons ainsi été amenés à opérer avec des solutions contenant, dès le début, des quantités suffisantes d'acétate et d'acide acétique. Dans ces conditions, la concentration des ions H⁺ reste faible et suffisamment constante pour que ces variations soient sans influence notable sur la vitesse de la réaction.

Les expériences ont toutes été faites à double et les deux séries parallèles de mesures ont toujours donné des résultats concordants (comparer série 2 et 2 *bis*, tableau I), aussi ne donnerons-nous, dans la règle, les résultats détaillés que pour l'une d'elles seulement. Pour la seconde, nous n'indiquerons que les résultats se rapportant au début de la réaction.

Influence de la concentration de l'iode. — On voit dans les tableaux I, III, V, et XVI, que le coefficient *k* des réactions monomoléculaires reste sensiblement constant pendant le cours de la réaction et ne dépend pas de la concentration initiale de l'iode (série 1, 2 et 2 *bis*, tableau I). La légère décroissance qu'on observe, en général, doit être attribuée, d'une part, à la diminution de la concentration du phosphite et, d'autre part et surtout, à la formation d'ions I⁻ et d'ions H⁺ qui ont une influence retardatrice.

La conclusion de Steele déduite d'ailleurs de résultats imprécis et suivant laquelle la vitesse serait proportionnelle au carré de la concentration de l'iode est donc erronée.

En raison des variations de *k*, pendant la réaction, il convient, pour établir l'influence sur la vitesse des concentrations de l'iodure, du phosphite ou des ions H⁺, de ne faire état que des valeurs de *k*, au début de la réaction.

TABLEAU I

 $\text{PO}_3\text{Na}_2\text{H}$ 0,0833-*n*, CH_3COOH -*n*, CH_3COONa 0,5-*n*, Température 25°

Série 1 IK 0,166- <i>n</i>			Série 2 IK 0,166- <i>n</i>			Série 3 IK 0,3058- <i>n</i>			Série 4 IK 0,666- <i>n</i>		
Temps (minutes)	Thiosul- fate 0,01- <i>n</i>	<i>k</i> · 10 ³	Temps (minutes)	Thiosul- fate 0,01- <i>n</i>	<i>k</i> · 10 ³	Temps (minutes)	Thiosul- fate 0,01- <i>n</i>	<i>k</i> · 10 ³	Temps (minutes)	Thiosul- fate 0,01- <i>n</i>	<i>k</i> · 10 ³
0	18,95	16,7	0	11,12	17,4	0	13,41	10,7	0	12,95	7,34
5	15,62	17,5	5	9,10	17,3	5	11,85	10,5	5	11,90	7,16
10	12,76	16,8	10	7,45	17,3	10	10,50	10,9	15	10,09	7,49
15	10,51	17,4	15	6,10	17,9	17	8,80	11,1	25	8,49	7,20
20	8,60	17,0	20	4,96	17,3	24	7,35	10,9	40	6,62	6,77
27	6,53	16,9	25	4,06	17,7	34	5,71	10,3	55	5,24	6,92
34	4,97	16,6	35	2,70	16,6	44	4,50	10,6	75	3,81	6,70
44	3,36		45	1,84		59	3,12		100	2,59	6,97
59	1,89								130	1,60	
			Série 2 bis...	17,5		Série 3 bis....	10,9		Série 4 bis....	7,22	
			Moyenne.....	14,45		Moyenne.....	10,8		Moyenne.....	7,28	

Influence de la concentration de l'iodure. — Les résultats relatifs à cette influence sont donnés dans le tableau I et résumés dans le tableau II.

TABLEAU II

Séries	[IK]	Rapport des [IK]	<i>k</i> · 10 ³	Rapport des <i>k</i>	Ordre
1, 2	0,166- <i>n</i>	1,835	17,4	1,60	— 0,78
3	0,3058- <i>n</i>		10,8		
4	0,666- <i>n</i>		7,3		
		2,15		1,48	— 0,51

On voit que la vitesse de la réaction décroît quand la concentration de l'iodure augmente. L'ordre relativement à ce sel est compris, dans nos expériences, entre — 0,78 et — 0,51. Il diminue donc, en valeur absolue, quand la concentration de l'iodure augmente.

Influence de la concentration des ions H⁺. — Pour déterminer cette influence, trois séries de mesures ont été faites avec des solutions contenant des quantités différentes d'acide acétique. Les résultats sont consignés dans les tableaux III et IV.

Dans une solution d'acide acétique et d'acétate de sodium, la concentration des ions H⁺ est donnée par l'égalité :

$$(1) \quad [\text{H}^+] = K \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{H}]}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2']}.$$

La concentration des ions $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'$ étant la même dans les trois solutions étu-

TABLEAU III

 $\text{PO}_3\text{Na}_2\text{H}$ 0,0833- n , IK 0,1- n , CH_3COONa 0,5- n , Température 0°

Série 5 CH_3COOH 0,25- n			Série 6 CH_3COOH 0,5- n			Série 7 CH_3COOH - n		
Temps (minutes)	Thiosulfate 0,01- n	$k \cdot 10^3$	Temps (minutes)	Thiosulfate 0,01- n	$k \cdot 10^3$	Temps (minutes)	Thiosulfate 0,01- n	$k \cdot 10^3$
0	10,04	6,72	0	10,11	2,82	0	10,81	1,13
10	8,60	6,63	15	9,17	2,81	45	9,61	1,06
25	6,84	6,33	40	7,80	2,73	90	8,61	1,05
45	5,11	6,18	70	6,46	2,57	165	7,17	1,03
70	3,58	5,98	115	4,95	2,47	255	5,79	1,02
105	2,21	5,81	175	3,52	2,37	375	4,36	0,978
150	1,21		275	2,04	2,24	525	3,12	0,971
			425	0,95		705	2,08	
Série 5 bis.....		6,63	Série 6 bis.....		2,80	Série 7 bis.....		1,07
Moyenne.....		6,68	Moyenne		2,81	Moyenne.....		1,10

TABLEAU IV

Séries	$[\text{CH}_3\text{COOH}]$	Rapport des $[\text{H}^+]$	$k \cdot 10^3$	Rapport des k	Ordre
5	0,25- n	0,5	6,68	2,38 2,55	— 1,25 — 1,35
6	0,5- n		2,81		
7	1- n		1,10		

diées, celles des ions H^+ seraient entre elles comme les nombres 1, 2 et 4, si tout le phosphite restait à l'état de sel disodique. Cette condition n'est pas remplie, car une partie des ions $\text{PO}_3\text{H}''$ s'unissent aux ions H^+ de l'acide acétique pour former des ions $\text{PO}_3\text{H}_2'$. Toutefois, comme nous allons le voir, la concentration des ions H^+ a varié dans nos solutions, à peu près proportionnellement à la quantité d'acide acétique ajouté.

D'après la loi d'action de masse, on a la relation :

$$(2) \quad [\text{H}^+] = K \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{H}]}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2']} = K_2 \frac{[\text{PO}_3\text{H}_2']}{[\text{PO}_3\text{H}'']}$$

K_2 représente la « seconde constante » de dissociation de l'acide phosphoreux qui, à 25°, d'après les mesures de E. BLANC ⁽¹⁾, est égale à $2,4 \cdot 10^{-5}$, soit très voisine de la constante K de l'acide acétique ($K = 1,8 \cdot 10^{-5}$). Ces deux grandeurs sont sans doute encore presque égales à 0°. On a donc, au moins approximativement :

$$(3) \quad [\text{H}^+] = \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{H}]}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2']} = \frac{[\text{PO}_3\text{H}_2']}{[\text{PO}_3\text{H}'']} = \frac{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{H}] + [\text{PO}_3\text{H}_2']}{[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2'] + [\text{PO}_3\text{H}'']}$$

⁽¹⁾ J. Ch. phys., 18, 29 (1920).

Il est à remarquer que la double décomposition entre l'acide acétique et le phosphite disodique, ne fait varier ni le numérateur ni le dénominateur du dernier rapport. Le dénominateur $[C_2H_3O_2'] + [PO_3H'']$ a donc la même valeur pour les trois solutions envisagées ici. Il représente, en effet, la somme des concentrations de l'acétate et du phosphite indiquées en tête du tableau III. Le numérateur est au contraire différent. Il représente simplement les concentrations de l'acide acétique qui figurent dans la 2^e colonne du tableau IV, Il en résulte que la concentration des ions H^+ varie, au moins approximativement, dans le même rapport que celle de l'acide acétique.

On voit dans le tableau IV que la vitesse décroît avec la concentration des ions H^+ . L'ordre relativement à ces ions est voisin de — 1,3.

Influence de la concentration du phosphite. — Les résultats qui mettent en évidence cette influence sont consignés dans les tableaux III série 6, V et VI.

TABLEAU V

IK 0,1 n, CH_3COOH 0,5-n, CH_3COONa 0,5-n Température : 0°

Série 8 PO_3Na_2H 0,0417-n			Série 9 PO_3Na_2H 0,166-n		
Temps (minutes)	Thiosulfate 0,01 n	$k \cdot 10^3$	Temps (minutes)	Thiosulfate 0,01-n	$k \cdot 10^3$
0	10,48	1,12	0	9,99	7,78
30	9,70	1,11	10	8,35	7,72
90	8,31	1,11	20	6,99	7,53
165	6,85	1,04	35	5,39	7,22
255	5,53	1,00	50	4,20	6,94
375	4,19	0,997	70	3,05	6,81
525	2,99	0,960	95	2,06	6,42
705	2,00		135	1,14	
Série 8 bis 1,12			Série 9 bis 7,74		
			Moyenne 7,76		

Du fait qu'en présence de l'acide acétique une partie des ions PO_3H'' se transforment en PO_3H_2' , il résulte que la concentration des ions H^+ n'était pas exactement la même dans les trois solutions étudiées. Les variations de k , que l'on observe quand on fait croître la concentration du phosphite, sont dues, pour une part, à ces variations de H^+ . Si on admet, comme précédemment, l'égalité des constantes de dissociation K et K_2 , de l'acide acétique et des ions PO_3H_2' , on peut appliquer, ici encore, la formule (3). D'après ce qui a été dit plus haut, le numérateur du dernier rapport $[C_2H_3O_2H] + [PO_3H_2']$ est le même 0,5, pour chacune des trois solutions, tandis que le dénominateur prend des valeurs différentes, 0,542, 0,583 et 0,666. Les concentrations des ions H^+ sont ainsi représentées par les nombres qui figurent dans la 3^e colonne du tableau VI. L'unité choisie est la concentration $[H^+]$ dans une solution contenant seulement de l'acide acétique et de l'acétate en quantités équivalentes.

En admettant, conformément à ce qui a été trouvé plus haut, que la vitesse de la réaction varie en raison inverse de $[H\cdot]^{1,3}$ on peut calculer les valeurs relatives qu'aurait la constante k si la concentration des ions $H\cdot$ était la même dans les trois séries de mesures. On voit dans le tableau VI que ces valeurs de « k corrigé » croissent un peu plus rapidement que la concentration du phosphite.

TABLEAU VI

Série	$[PO_3Na_2H]$	$[H\cdot]$	$k \cdot 10^3$	Rapport des $k \cdot 10^3$	$k \cdot 10^3$ corrigé	Rapport des $k \cdot 10^3$ corrigé
8	0,04166- n	0,92	1,12		1,01	
6	0,0833 - n	0,845	2,81	2,51	2,15	2,13
9	0,166 - n	0,75	7,76	2,76	5,30	2,46

Influence de la température. — Pour déterminer cette influence, des mesures ont été faites à 0°, 11°, 20° et à 30°. Les résultats sont résumés dans les tableaux VII et VIII.

TABLEAU VII

IK 0,1- n , PO_3Na_2H 0,0833- n , CH_3COONa 0,166 n , CH_3COOH - n

Températures	Temps (minutes)	Thiosulfate 0,01- n	$k \cdot 10^3$	Thiosulfate 0,01- n	$k \cdot 10^3$
0°	0	10,68	0,469	10,65	0,456
	60	10,01		10,00	
11°	0	10,28	2,62	10,25	2,57
	15	9,39		9,38	
20°	0	10,20	9,82	10,21	9,90
	5	9,11		9,11	
30°	0	9,35	40,4	9,55	39,0
	2	7,76		7,98	
	5	5,91		6,05	

TABLEAU VIII

Températures	0°	11°	20°	30°
$k \cdot 10^3$	0,462	2,59	9,86	39,70
$\frac{k_{t+10}}{k_t}$		4,81	4,43	4,02

Les coefficients thermiques ont été calculés en appliquant la formule :

$$\log \frac{k_1}{k_2} = A(T_1 - T_2).$$

2. ACTION DE L'IODE SUR L'ACIDE PHOSPHOREUX. — La réaction en milieu acide est beaucoup plus lente qu'en solution neutre et pour obtenir une vitesse commode pour les mesures, nous avons opéré à une température plus élevée (35° dans la plupart des expériences).

Ainsi que Steele l'a constaté, les ions H^+ ont une action accélératrice en solution franchement acide. C'est pourquoi nous avons opéré avec des solutions additionnées d'acide chlorhydrique en quantité sulfisante pour que la concentration des ions H^+ reste à peu près constante pendant toute la réaction, malgré l'acide iodhydrique qui prend naissance.

Ici de nouveau les mesures toujours faites à double étaient bien concordantes et nous ne donnerons les résultats détaillés que pour l'une des séries parallèles.

Influence de la concentration de l'iodé. — Les résultats consignés dans les tableaux IX, X, XIII, XVI montrent que le coefficient k des réactions monomoléculaires est sensiblement invariable quand la concentration de l'iodé diminue, tandis que le coefficient $k_{1/2}$, calculé en supposant la réaction semimoléculaire décroît fortement. La vitesse est donc simplement proportionnelle à la concentration de l'iodé et non pas à sa racine carrée, ainsi que Steele a crû le constater.

TABLEAU IX

IK 0,1- n , ClH 0,1- n ; Température : 35°.

Série 10 PO_3H_3 0,4- n				Série 11 PO_3H_3 0,2- n			
Temps (minutes)	Thiosulfate 0,01- n	$k \cdot 10^3$	$k_{1/2} \cdot 10^2$	Temps (minutes)	Thiosulfate 0,01- n	$k \cdot 10^3$	$k_{1/2} \cdot 10^3$
0	10,80	6,74	2,42	0	10,50	2,90	1,06
15	8,56	6,76	2,11	10	9,82	2,88	1,01
35	6,27	6,87	1,76	30	8,60	2,87	0,91
65	3,98	6,62	1,30	70	6,60	3,03	0,81
105	2,12			130	4,34	3,12	0,66
				205	2,53		
Série 10 bis		6,68	2,35	Série 11 bis		2,95	1,07
Moyenne		6,71	2,38	Moyenne		2,92	1,06

Influence de la concentration des ions H^+ . — Pour déterminer cette influence, nous avons opéré avec des solutions additionnées d'acide chlorhydrique à différentes concentrations comprises entre 0,1 et 0,5- n (tableaux IX et X).

Dans ces solutions, le degré de dissociation de ClH est voisin de 90 %. Il n'est que peu influencé par la présence de l'acide phosphoreux. On a ainsi la relation approximative :

$$(4) \quad \frac{[\text{H}^+][\text{PO}_3\text{H}_2']}{[\text{PO}_3\text{H}_3]} = \frac{(0,9c + x)(x)}{c_1 - x} = K_1 = 6,5 \cdot 10^{-2}$$

TABLEAU X

IK 0,1- n , PO_3H_3 0,2- n , Température : 35°.

Série 12 ClH 0,2- n			Série 13 ClH 0,5- n		
Temps (minutes)	Thiosulfate 0,01- n	$k \cdot 10^3$	Temps (minutes)	Thiosulfate 0,01- n	$k \cdot 10^3$
0	10,83	3,46	0	10,97	4,02
10	10,00	3,20	10	10,00	4,18
30	8,63	3,16	30	8,25	4,13
60	6,95	3,54	60	6,20	4,28
110	4,62	3,47	100	4,18	4,27
200	2,25	3,37	140	2,83	
290	1,12				
Série 12 bis		3,51	Série 13 bis		3,90
Moyenne		3,48	Moyenne		3,96

dans laquelle K_1 représente la première constante de dissociation de l'acide phosphoreux, c la concentration de l'acide chlorhydrique, x celle des ions $\text{PO}_3\text{H}_2'$ ou des ions $[\text{H}']$ provenant de l'acide phosphoreux et c_1 la concentration totale de cet acide, soit $[\text{PO}_3\text{H}_3] + [\text{PO}_3\text{H}_2']$.

L'égalité précédente permet de calculer x et par conséquent $c_1 - x$, c'est-à-dire la concentration de l'acide phosphoreux non dissocié. Les valeurs ainsi trouvées sont données dans le tableau XI et on voit que celles de $c_1 - x$ varient sensiblement dans le même rapport que les constantes k .

TABLEAU XI

Séries	$[\text{ClH}]$	$k \cdot 10^3$	Rapport des $k \cdot 10^3$	x $[\text{PO}_3\text{H}_2']$	$c_1 - x$ $[\text{PO}_3\text{H}_3]$	Rapport des $[\text{PO}_3\text{H}_3]$
11	0,1- n	2,92		0,062	0,138	
12	0,2- n	3,48	1,18	0,045	0,155	1,12
13	0,5- n	3,96	1,14	0,024	0,176	1,14

Influence de la concentration de l'acide phosphoreux. — D'après les résultats consignés dans les tableaux IX et XII, la vitesse de la réaction croît un peu plus rapidement que la concentration de l'acide phosphoreux. Si, comme nous venons de le faire à propos de l'influence de l'acidité, on compare les coefficients k aux concentrations de la partie non dissociée de l'acide, calculées au moyen de la formule (4), on constate que ces deux grandeurs varient à peu près proportionnellement. Le rapport des coefficients k est un peu plus élevé que celui des concentrations $[\text{PO}_3\text{H}_3]$ mais l'écart ne dépasse pas 5 %.

TABLEAU XII

Séries	$[\text{PO}_3\text{H}_3]$	$k \cdot 10^3$	Rapport des $k \cdot 10^3$	$[\text{PO}_3\text{H}_3]$ non dissocié	Rapport des conc.
10	0,4- n	6,70	2,28	0,304	2,18
11	0,2- n	2,93		0,138	

Influence de la concentration de l'iodure. — On voit dans les tableaux XIII et IX série 11 que la vitesse de la réaction est pratiquement indépendante de la concentration de l'iodure.

TABLEAU XIII

ClH 0,1- n , PO_3H_3 0,2- n ; Température : 35°

Série 14 IK 0,2 n			Série 15 IK 0,4		
Temps (minutes)	Thiosulfate 0,01- n	$k \cdot 10^3$	Temps (minutes)	Thiosulfate 0,01- n	$k \cdot 10^3$
0	8,58	2,94	0	9,90	3,08
15	7,75		15	8,90	
40	6,54	2,94	40	7,57	2,81
70	5,38	2,82	80	5,80	2,89
160	2,89	2,99	160	3,44	2,83
			265	1,61	3,14
Série 14 bis		2,90	Série 15 bis		3,07
Moyenne		2,92			

Influence de la température. — Trois séries de mesures faites à 45°, 35° et 25° ont donné les résultats consignés dans les tableaux XIV et XV.

TABLEAU XIV

IK 0,1- n , PO_3H_3 0,2- n , ClH 0,1- n

Températures	Temps (minutes)	Thiosulfate 0,01- n	$k \cdot 10^3$	Thiosulfate 0,01- n	$k \cdot 10^3$
45°	0	9,90	8,28	9,95	8,26
	5	9,00		9,05	
	15	7,38		7,45	
35°	0	10,35	2,81	10,34	2,99
	10	9,70		9,65	
	30	9,48		8,45	
25°	0	10,18	0,76	10,06	0,81
	40	9,47		9,33	
	100	8,42		8,28	

TABLEAU XV

Températures	25°	35°	45°
$k \cdot 10^3$	0,82	2,90	8,39
$\frac{k_{t+10}}{k_t}$	3,54	2,89	

Essais relatifs à l'action de la lumière. — Quelques expériences relatives à l'influence de la lumière ont donné les résultats consignés dans le tableau XVI. Ils montrent que cette influence est à peu près nulle en solution neutre comme en solution acide. Ce résultat a déjà été obtenu par Luther et Plotnikow ⁽¹⁾ pour la réaction en milieu acide.

TABLEAU XVI

Température : 0°, 3, IK 0,1-n, CH³COOH-n, CH₃COONa 0,5-n, PO₃Na₂H 0,05556-n

Obscurité			Lampe de 1 500 bougies, distance 30 cm. de la cuve	
Temps (minutes)	Thiosulfate 0,01-n	$k \cdot 10^3$	Thiosulfate 0,01-n	$k \cdot 10^3$
0	9,90			
45	9,27	0,635	9,85	0,645
105	8,46	0,660	9,21	0,725
195	7,40	0,645	8,33	0,676
300	6,33	0,645	7,24	0,702
420	5,30	0,642	6,11	0,620
			5,15	

Température : 25°, 1, IK 0,1-n, PO₃H₃ 0,2-n, ClH 0,5-n

Obscurité			Lampe de 1 500 bougies, distance 30 cm. de la cuve	
Temps (minutes)	Thiosulfate 0,01-n	$k \cdot 10^3$	Thiosulfate 0,01-n	$k \cdot 10^3$
0	10,02			
30	9,20	1,235	9,90	1,220
70	8,12	1,35	9,10	1,305
130	6,78	1,305	8,07	1,365
			6,68	

III. — PARTIE THÉORIQUE

Nos mesures ont confirmé le fait, signalé déjà par Steele, que l'iode n'agit pas suivant les mêmes lois sur l'acide phosphoreux et sur un phosphite alcalin.

⁽¹⁾ Zeit. phys. Chem., 61, 524 (1907).

En solution acide, la vitesse est exprimée par la relation :

$$\frac{d[I_1]}{dt} = k[I_1][PO_3H_3],$$

dans laquelle $[I_1]$ représente la concentration de l'iode titrable et $[PO_3H_3]$, celle de l'acide phosphoreux non dissocié. La faible influence accélératrice des ions H^+ semble due simplement à ce qu'ils diminuent le degré de dissociation de l'acide phosphoreux.

Il faut en conclure que l'activité des ions $PO_3H_2^+$ est beaucoup plus faible que celle des molécules PO_3H_3 et que, pratiquement, l'iode ne réagit directement qu'avec ces dernières.

Le fait que l'iodure de potassium ne retarde pas la réaction indique que l'iode à l'état de complexe I_3' agit comme les molécules I_2 ou, tout au moins, que son activité n'est pas beaucoup plus faible.

On pourrait penser que la réaction s'effectue simplement suivant le schéma :



Cependant, les essais que nous avons faits en vue de déceler l'acide métaphosphorique, par la réaction du blanc d'œuf, ont donné des résultats totalement négatifs. Il faut donc admettre que l'acide orthophosphorique se forme directement, suivant l'équation :



En solution neutre, la vitesse est encore proportionnelle à la concentration de l'iode et, approximativement au moins, à celle du phosphite, mais elle décroît avec la concentration de l'iodure. Les ions H^+ ne produisent plus une accélération, ils ont, au contraire, une action retardatrice très marquée.

Du fait que l'ordre de la réaction relativement à l'iodure est compris entre 0 et -1 on peut conclure que l'activité des ions I_3' n'est pas négligeable relativement à celle des molécules I_2 , mais cependant beaucoup plus faible. D'après la condition d'équilibre :

$$(5) \quad ([I_2][I']) : [I_3'] = K,$$

la concentration $[I_2]$, dans une solution d'iode et d'iodure, varie en raison inverse de $[I']$. Si, par conséquent, les molécules I_2 et les ions I_3' agissent simultanément, le coefficient de vitesse doit être égal à la somme :

$$(6) \quad k = k_0 + \frac{k_0'}{[I']}$$

où k_0 correspond à l'action des ions I_3' et $k_0'/[I']$ à celle des molécules I_2 .

Connaissant les valeurs de k pour deux concentrations différentes de l'iode, on peut calculer k_0 et k'_0 . Si on admet $k = 17,4$ pour $[IK] = 0,166-n$ et $k = 7,3$ pour $[IK] = 0,666-n$ (Tableau I), on obtient :

$$k_0 = 3,93 \quad \text{et} \quad k'_0 = 2,24.$$

Ces constantes étant connues, la formule (6) permet de calculer la valeur que k doit prendre pour une concentration quelconque de l'iode. Pour $[IK] = 0,3058-n$, on trouve ainsi le nombre 11,26 qui concorde assez bien avec la valeur trouvée expérimentalement : 10,8 (Tableau I).

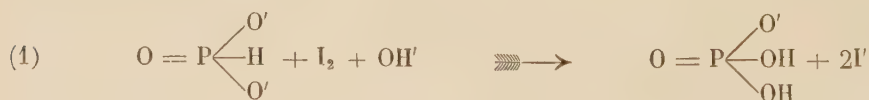
La formule exprime donc bien les faits observés.

D'après ce qui précède, dans chacune des expériences dont les résultats sont résumés dans le tableau II, la part de k qui est due à l'action des complexes I_3 est représentée par le nombre 3,93. Celle des molécules I_2 est donnée, par la différence $k - k_0$ qui est égale à 17,4 — 3,93, soit à 13,47 quand $[IK] = 0,166-n$. Or, la constante d'équilibre de l'égalité (5) étant égale à 0,00132 à 25° (1), la quantité d'iode à l'état de molécules I_2 ne forme alors que les huit millièmes de l'iode titrable. A égalité de concentrations, les molécules I_2 seraient donc (13,47) : 0,008 $\times$ 3,93), soit environ 420 fois plus actives que les complexes I_3 ou I_3K .

La cause de l'influence retardatrice des ions H^+ n'est pas aussi évidente que celle de l'influence de l'iode.

A première vue, on pourrait penser que l'iode ne réagit pas avec les ions PO_3H_2' mais seulement avec les ions PO_3H'' dont la concentration décroît quand celle des ions H^+ augmente. Toutefois, d'après la relation (3) (page 34) le rapport $[PO_3H_2'] : [PO_3H'']$, dans les expériences relatives à l'influence de l'acidité, a varié à peu près de 0,5 à 2. Ainsi, la concentration des ions PO_3H'' n'était pas faible relativement à celle de PO_3H_2' et, par conséquent, elle ne devait être que peu influencée par celle des ions H^+ .

Il faut donc chercher une autre cause à l'influence retardatrice des ions H^+ . Une intervention de l'acide hypoiodeux, comme dans l'action de l'iode sur l'acide arsénieux ou le nitrite de potassium, doit être exclue, car elle ferait prévoir une influence de l'iode très différente de celle qui a été observée. Pour rendre compte des faits il nous paraît nécessaire d'admettre que les ions OH' dont la concentration varie en raison inverse de celle des ions H^+ , prennent directement part à la réaction. Celle-ci serait représentée par les schémas :



ou bien



(1) FEDOTIEFF, *Z. an. Ch.*, **69**, 91 (1911).

Le fait que l'action retardatrice des ions H^+ croît plus rapidement que leur concentration, s'explique si on suppose que la réaction (1) est plus rapide que (2).

Il est clair qu'en solution acide, ces réactions ne peuvent avoir qu'une vitesse négligeable en raison de la très faible concentration des ions OH^+ et que, par conséquent, l'action de l'iode doit se faire suivant un autre processus.

La seule objection qu'on pourrait émettre contre cette interprétation est que, même en solution neutre, la concentration des ions OH^+ est faible et qu'ainsi une réaction trimoléculaire dans laquelle ils interviennent doit être relativement lente.

Le fait que l'ordre de la réaction relativement au phosphite est un peu supérieur à l'unité (Tableau VI), nous fait supposer qu'à côté des réactions 1 et 2, il s'en produit une autre dans laquelle deux molécules de phosphite agissent simultanément avec une molécule d'iode en donnant de l'acide hypophosphorique. Quelques expériences effectuées en vue de vérifier cette hypothèse ont cependant donné des résultats négatifs. Nous avons fait agir le phosphite avec de l'iode en excès et titré cet excès après que la réaction fut terminée. Ces essais ont montré que la totalité du phosphite était transformée en phosphate.

RÉSUMÉ

Nous avons étudié la cinétique de l'oxydation de l'acide phosphoreux et du phosphite de sodium par l'iode. Nos résultats diffèrent de ceux de Steele. Ils confirment cependant que les deux réactions ne suivent pas les mêmes lois.

La vitesse de l'action de l'iode sur le phosphite est : 1° proportionnelle à la concentration de l'iode ; 2° elle croît un peu plus rapidement que la concentration du phosphite ; 3° elle est ralentie par l'iodure de potassium (ordre variable et inférieur à l'unité) ; 4° elle est retardée par les ions H^+ (ordre égal à $-1,3$ environ).

Le coefficient thermique varie de 4,81 à 4,01 entre 0° et 30°.

La vitesse de l'oxydation de l'acide phosphoreux par l'iode est : 1° proportionnelle à la concentration de l'iode et à celle de l'acide phosphoreux non dissocié ; 2° elle est indépendante de la concentration de l'iodure ; 3° elle est faiblement accélérée par les ions H^+ .

Le coefficient thermique est voisin de 3,8 entre 25 et 45°.

Les résultats obtenus soit avec l'acide phosphoreux, soit avec le phosphite peuvent être expliqués.

Ni l'une ni l'autre des deux réactions n'est sensible à l'action de la lumière.

IMPRIMERIE DES PRESSES UNIVERSITAIRES DE FRANCE, Paris-Saint-Amand.

6-10-1928.
